



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

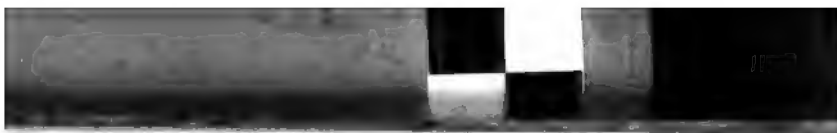
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Stanford University Libraries

3 6305 000 647 839

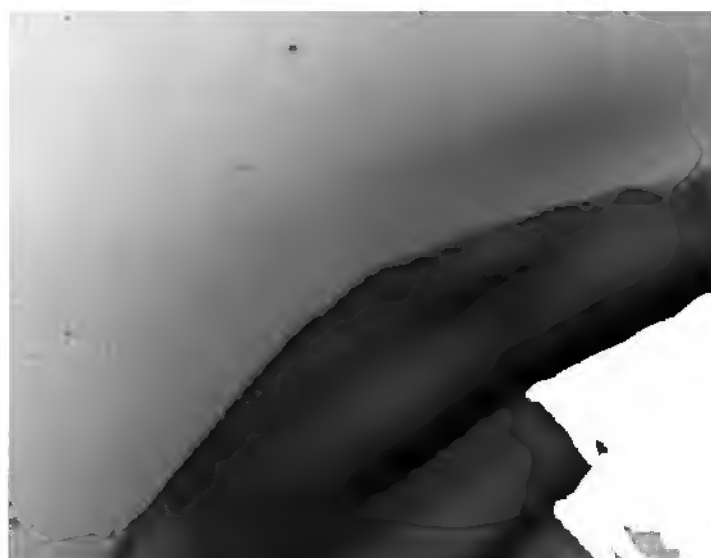




530.5

A613

1







ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

B A N D CXXXIX.



ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

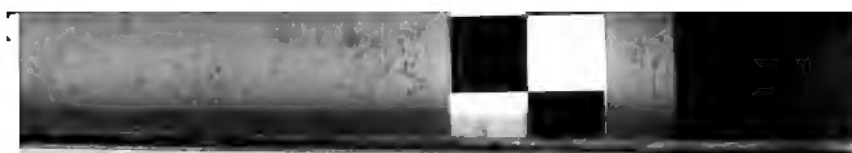
J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH,



ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTNEUNUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDFÜNFZEHNTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



5

111584

I n h a l t

des Bandes CXXXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeiten; von G. Quincke	1
I. Flache Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten S. 1. — II. Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen S. 28. — III. Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren, S. 39. — IV. Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten S. 58. — Resultate S. 86.	
II. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände; von E. Warburg	89
III. Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in Röhren; von A. Seebeck	104
IV. Ueber die Brechungsindices und die Dispersion undurchsichtiger Körper; von W. Wernicke	132
V. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Steinsalz und Sylvin; von H. Knoblauch	150
VI. Ueber eine Vereinfachung in der Construction und dem Gebrauch der Holtz'schen Influenzmaschine erster Art; von J. C. Pogendorff	158
VII. Ueber das Höhenmessen mit dem Barometer; von R. Rühlmann	169
VIII. Ueber die Wärmeleitung in organischen Körpern; von C. B. Greif	174

VI

	Seite
IX. Ueber den Feldspath vom Nörøedal in Norwegen; von C. Ram- melsberg	178
X. Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme geringer Brech- barkeit; von C. Schultz-Sellack	182
XI. Auffindung von Diamanten in Böhmen; von A. Schafarik .	188
XII. Erste Entdeckung der Wärmewirkung der Mondstrahlen . .	192
(Geschlossen am 26. Januar 1870.)	

Zweites Stück.

I. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen	193
IV. Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin, und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbin- dungen.	
II. Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unter- schwefelsauren Salzen; von C. Pape	224
III. Ueber einige Punkte der Theorie der Capillar-Erscheinungen; von J. Stahl	239
IV. Ueber den Antheil der Capillarität an den Erscheinungen der Ausbreitung der Flüssigkeiten; von P. du Bois-Reymond . .	262
V. Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von W. v. Bezold und E. Edlund über elektrische Erscheinungen; von R. Clausius . .	276
VI. Historische Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Magnus über die Reflexion der Wärme; von H. Knoblauch .	282
VII. Ueber die Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei der Bildung starrer Verbindungen und der chemischen Verwandt- schaft der Bestandtheile; von W. Müller	287
VIII. Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege; von G. Rose	301
IX. Ueber den Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach; von V. v. Lang	315
X. Ueber die Krystallform des Hypersthens; von Demselben . .	319
XI. Beitrag zur Ozonfrage; von O. Wolffenstein	320
XII. Untersuchung über die Verbindungen des Selens mit dem Schwe- fel; von A. Bettendorff und G. vom Rath	329
XIII. Ueber elektrische Spitzenwirkung; von J. C. Poggendorff .	341

VII

	Seite
XIV. Ueber Aetzfiguren und Asterismus am Doppelspath; von H. Baumhauer	349
XV. Ueber eine neue fluorescirende Substanz; von J. Parnell .	350
(<i>Geschlossen am 28. Februar 1870.</i>)	

Drittes Stück.

I. Ueber den Gang elektrischer Inductions- und Disjunctions-Ströme durch Gase von verschiedener Dichtigkeit und zwischen Polen von verschiedener Form; von E. Edlund	353
II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg	379
III. Zur Theorie der Farben; von J. J. Müller	411
IV. Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus	431
V. Zur Frage, wie nicht-leitende Substanzen influencirt werden; von J. C. Poggendorff	458
VI. Ueber die Breite der Spectrallinien; von F. Lippich . . .	465
VII. Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrids; von C. Schultz-Sellack	480
VIII. Ueber Klangfiguren durch Luftvibrationen gebildet; von F. Melde	485
IX. Beobachtungen an der Flamme eines Argand'schen Gasbrenners, dessen Zugglas beseitigt ist; von E. Reusch	493
X. Ueber einen verbesserten Lichtregulator; von G. Mos . . .	495
XI. Ueber den Einfluß tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens; von E. VVarburg	499
XII. Resultate einer Arbeit über das Absorptionsspectrum des Joddampfs; von R. Thalén	503
XIII. Physikalische Notizen; von J. Müller	504
XIV. Ueber die Minimal-Ablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen; von R. Most	505
XV. Ueber den chemischen Zusammensatz einer bartrischen Münze; von W. Flight	507
XVI. Die schwachen Funken betreffend; von P. Riefs	508

VIII

	Seite
XVII. Ungewöhnlicher Schneefall; von Ch. Naudin	510
XVIII. Complicirte Pendelschwingungen; von Emsmann	512

(Geschlossen am 29. März 1870.)

Viertes Stück

I. Ueber das Holtz'sche Rotationsphänomen; von J. C. Poggen- dorff	513
II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammels- berg (Schluß)	547
III. Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus (Schluß)	582
IV. Zur Theorie der Farben; von J. J. Müller (Schluß)	593
V. Ueber die ungehinderte Drehung der beweglichen Leiter und des Solenoids am Ampère'schen Gestell; von G. Krebs	614
VI. Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von R. Lüdte . . .	620
VII. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spectral-Reactionen; von E. Cappel	628
VIII. Ueber Knochenhauer's Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung für die oscillatorische elektrische Entladung in einem verzweigten Schließungsbogen; von W. Feddersen	639
IX. Ueber das Schwimmen des festen Eisens auf flüssigem; nebst Bemerkung über den Trèves'schen Versuch; von L. Overzier .	651
X. Neue Schwefelsalze (Vierte Abhandlung); von R. Schneider .	661
XI. Akustische Abstößung und Anziehung; von K. H. Schellbach	670
XII. Ueber die durch Muskelcontractionen geleistete Beugungsarbeit; von R. Most	672
Nekrolog. Gustav Magnus's Tod.	676

(Geschlossen am 25. April 1870.)



IX

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — Quincke, Fig. 1 u. 2, S. 58; Fig. 3, S. 73; Fig. 4, S. 75. — Warburg, Fig. 5, S. 101. — Seebeck, Fig. 6, S. 106. — Stahl, Fig. 7, S. 245; Fig. 8, S. 248; Fig. 9, S. 251; Fig. 10, S. 252; Fig. 11, S. 253; Fig. 12, S. 256; Fig. 13, S. 260. — P. du Bois-Reymond, Fig. 14, S. 266; Fig. 15, S. 267; Fig. 16, S. 269.

Taf. II. — V. v. Lang, Fig. 1, S. 316; Fig. 2, S. 317. — G. v. Rath, Fig. 3, 4 u. 5, S. 335; Fig. 6, S. 336. — Wolfenstein, Fig. 7, S. 325; Fig. 8, S. 326; Fig. 9, S. 329. — Most, Fig. 10, S. 672; Fig. 11, S. 673. — Most, Fig. 12, 13 u. 14, S. 506; Fig. 15, S. 507. — G. Mos, Fig. 16, S. 496.

Taf. III. — J. J. Müller, Fig. 1, S. 414; Fig. 1a u. 1b, S. 415; Fig. 2, S. 595; Fig. 3, S. 430; Fig. 4 u. 5, S. 611; Fig. 6, S. 612. — G. Magnus, Fig. 7, S. 435; Fig. 8, S. 585.

Taf. IV. — Krebs, Fig. 1 bis 4, S. 614; Fig. 5 u. 6, S. 616; Fig. 7 bis 10, S. 617; Fig. 11 u. 16, S. 618. — Lüdtege, Fig. 17, S. 623; Fig. 18, 19 u. 20, S. 624.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von J. Stahl in diesem Bande.

S. 258 Z. 6 v. u.: nach » $\lambda' = 0$ « schalte ein: »und x und x' geht über in $-x$, $-x'$ «.

S. 261 Z. 2 v. o.: noch »Es ist nun« schalte ein: »da die Y im Sinn der Schwere gerechnet werden.«

S. 261 Z. 3 v. o. lies:

$$\delta [\int Y \delta V] = -\frac{k^1}{2} \delta X_0 + \int_{X_1}^{X_0} Y \delta Y \delta X.$$

S. 261 Z. 2, 9, 13 v. u.: statt: $+\frac{g^c}{2} k^2$ lies $-\frac{g^c}{2} k^2$.

S. 261 Z. 8, 12 v. u.: statt $+g^c Y$ lies $-g^c Y$.

Zum Aufsatz von Poggendorff in diesem Bande.

S. 464 Z. 15 v. u. lies: Schließungsfunkten statt Schließungswinkel

Zum Aufsatz von Mos ebendasselbst.

S. 497 Z. 1 v. o. sind die Worte »das Licht« zu streichen.

1870.

ANNÄLEN

No. 1.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIX.

**I. Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten;
von G. Quincke.¹⁾**

I. Flache Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten.**1.**

Aehnliche Betrachtungen, wie man sie für die freie, d. h. vom luftleeren Raum oder Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit angestellt hat, lassen sich auch für die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten anstellen.

Ich werde im Folgenden dieselben Bezeichnungen, wie in meinen früheren Mittheilungen über Capillaritäts-Erscheinungen²⁾ benutzen, und die Gröfsen, welche sich auf einen Punkt P_1 oder P_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 beziehen durch den unteren Index 1 oder 2 unterscheiden, die Gröfsen, welche sich auf einen Punkt P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 beziehen, durch den doppelten unteren Index 12.

Bezeichnen R und R' den kleinsten und grössten Krümmungsradius in dem Punkte P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2, so läßt sich durch analoge Betrachtungen wie bei freien Flüssigkeitsoberflächen³⁾ zeigen, dafs in der Richtung der nach der concaven

1) Im Auszuge der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt im October 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 1 bis 48. 1858. Ib. Bd. 134, S. 356 bis 367. 1868. Ib. Bd. 135, S. 621 bis 646. Ib. Bd. 138, S. 141 bis 155. 1869.

3) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 135. S. 623. 1868.

Seite der Oberfläche gelegenen Oberflächen-Normalen im Punkte P_{12} ein Druck stattfindet

$$p_{12} = K_{12} + \frac{H_{12}}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Die Größen K_{12} und H_{12} hängen nicht allein von der gegenseitigen Wirkung zweier Theilchen derselben Flüssigkeit gegeneinander ab, sondern auch von der Wirkung, die die Theilchen der Flüssigkeit 1 in sehr kleiner Entfernung auf die Theilchen der Flüssigkeit 2 ausüben, und umgekehrt.

Man übersieht aus der Form dieser Gl. 1, daß die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten ebenso, wie die freie Oberfläche einer Flüssigkeit, so klein wie möglich seyn wird, daß in der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten eine gewisse Spannung herrschen wird, wie in einer gespannten Membran, die in allen Punkten derselben dieselbe ist, und durch die Constante $\frac{H_{12}}{2}$ oder wie im Folgenden statt dessen gewöhnlich gesagt werden wird, durch α_{12} gemessen wird.

Der Randwinkel ω_{12} , unter dem das letzte Element der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 eine feste Wand schneidet, wird nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängen, und unabhängig seyn von der Gestalt der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberfläche und der Gestalt der festen Wand.

Die GröÙe K_{12} , der Normaldruck in der ebenen gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 läßt sich ebenso wenig wie der Normaldruck K_1 oder K_2 in der ebenen freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 bestimmen, sobald die Relation besteht

$$K_1 - K_2 = K_{12} = -K_{21}.$$

Das per Längeneinheit der Durchschnittslinie einer festen verticalen Wand und der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten getragene Gewicht ist

$$G_{12} = \frac{H_{12}}{2} \cos \omega_{12} = \alpha_{12} \cos \omega_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 2,$$

eine constante GröÙe, die nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängt.

α_{12} ist die in Milligrammen gemessene Spannung, welche auf eine Strecke der gemeinschaftlichen Oberfläche von der Breite eines Millimeters ausgeübt wird.

Die im Vorstehenden aufgeführten Sätze lassen sich wie die für freie Flüssigkeitsoberflächen geltenden entweder aus der Annahme von Molecularkräften herleiten, nach Art der Laplace'schen Betrachtungen, oder aus der Annahme einer Oberflächenspannung nach Art der Betrachtungen von Thomas Young.

2.

Die Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten sind, abgesehen von den bekannten Plateau'schen Versuchen ¹⁾ über die Gleichgewichtsfiguren von Oeltropfen in wässrigem Alkohol von gleichem specifischen Gewicht, nur sehr wenig untersucht worden.

Gay-Lussac ²⁾ beobachtete in einem Capillarrohr die Depression des Quecksilbers, wenn Wasser oder wasserhaltiger Alkohol auf dasselbe gegossen wurde, Bède ³⁾ die Steighöhe von Wasser oder Schwefelsäure in Capillarröhren, wenn über diese Flüssigkeiten in der Capillarröhre noch Steinöl, oder von Chloroform, wenn über dieses noch Wasser gebracht wurde.

Thomas Young ⁴⁾ fand, daß eine kleine Menge Oel auf die Wasseroberfläche in einer Capillarröhre gebracht, die gemeinsame Steighöhe verminderte.

In diesen Versuchen hat man aber zwei unbekannte GröÙen, die Oberflächencohäsion α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten und den Randwinkel

1) J. Plateau, *Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur. Sér. I — XI. Mém. d. Brux. t. XVI — XXVII. 1842 — 68. 4°.*

2) Laplace, *Oeuvres IV*, p. 496 und 524.

3) *Mém. cour. Brux. XXX*, p. 187. 1860.

4) *Encyclopaedia Britannica. Cohesion. Sect. II*, 1816. — Young *Works by Peacock I*, p. 463. 1855.

$\omega_{1,2}$, der, wie ich weiter unten (§. 10) zeigen werde, nicht immer 0° oder 180° ist. Aus Beobachtung der Steighöhe läßt sich nur das Product $\alpha_{1,2} \cos \omega_{1,2}$ bestimmen.

Ich selbst ¹⁾ habe die Höhe von Quecksilbertropfen in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gemessen, ohne jedoch daran weitere Schlüsse über die Oberflächen-Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche jener Flüssigkeiten zu knüpfen.

Endlich hat Guthrie ²⁾ in verschiedenen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten herabtropfen lassen und die Größe dieser Tropfen gemessen.

Selbst in den wenigen Fällen, für welche Versuche vorliegen, hat man eine Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nicht nachgewiesen, zum Theil weil man außer den oben erwähnten Sätzen und der Annahme $\omega_{1,2} = 0^\circ$ oder 180° , auch noch Relationen annahm zwischen den Größen α_1 , α_2 und $\alpha_{1,2}$, welche, wie ich im Folgenden zeigen werde, durchaus nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.

Die Unrichtigkeit der gewöhnlich angenommenen Relation $\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_{1,2}$ ergibt übrigens schon die einfache Ueberlegung, daß für zwei in jedem Verhältniß mischbare Flüssigkeiten die Capillaritätsconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche $\alpha_{1,2} = 0$ ist, während sie z. B. für Wasser und absoluten Alkohol $8 - 2,5 = 5,5$ seyn sollte.

Der von Poisson ³⁾ aufgestellte Satz, daß das in einer Capillarröhre gehobene Gewicht nur von der unteren Flüssigkeit abhängen soll, ist daher auch nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Thomas Young setzte die Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten proportional der Differenz ⁴⁾ oder dem Quadrate ⁵⁾ der Differenz ihrer

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 38. 1858.

2) Proc. Roy. Soc. XIII, p. 444. XIV, p. 22. 1865. Im Auszuge Pogg. Ann. Bd. 131, S. 141. 1867.

3) Poisson, *nouvelle théorie de l'action capillaire* p. 142.

4) Young Works I, p. 435. 1855. Encycl. Britt. Cohesion Sect. II, 1816.

5) Ib. p. 463.

Dichtigkeiten. Diefs ist jedoch ebenfalls nicht in Uebereinstimmung mit den weiter unten (§. 10) beschriebenen Versuchen.

Ein Zahlenwerth für die Gröfse α_{12} , die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten, wird meines Wissens nirgends gegeben.

3.

Nennt man z den verticalen Abstand eines Punktes P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten vom spec. Gewicht σ_1 und σ_2 von dem horizontalen Theile der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und läßt die positive z -Axe mit der Richtung der Schwerkraft zusammenfallen, so folgt aus Gl. 1 und dem Satze der Hydrostatik, dafs in einer Horizontalebene im Innern derselben Flüssigkeit überall derselbe Druck seyn mufs, die Gleichung

$$(\sigma_1 - \sigma_2) z = \alpha_{12} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Diese Gl. würde sich z. B. auf den Fall beziehen, wo ein flacher Quecksilbertropfen in Wasser auf eine horizontale Unterlage gegossen ist. Hat dieser Tropfen grossen Durchmesser, oder ist er in eine muldenförmige Rinne gegossen, so ist R' sehr gross, $\frac{1}{R'}$ gegen $\frac{1}{R}$ zu vernachlässigen, und die Gl. 3 wird

$$z = \frac{\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \frac{1}{R} = \frac{a_{12}^2}{2} \cdot \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad 4,$$

wo die specifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten

$$a_{12}^2 = \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5$$

statt der Capillaritäts-Constante oder Oberflächen-Spannung α_{12} eingeführt ist.

Die Integration der Gl. 4 giebt

$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = \text{const} - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

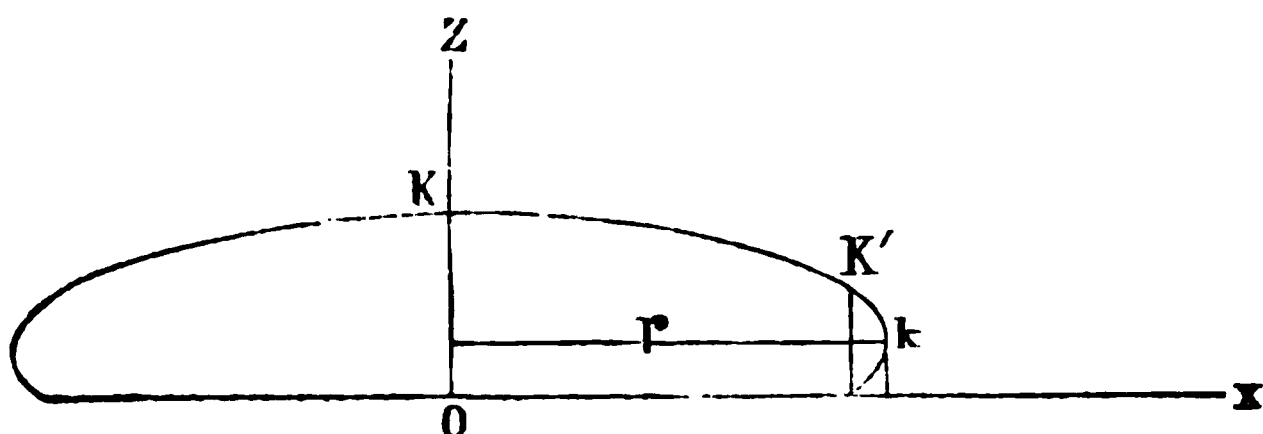
$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = 1 - \cos \theta_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

wo θ_{12} der Winkel ist, den das Curvenelement des Meridianschnitts der Oberfläche mit der horizontalen x Axe bildet. Für die horizontale obere Tropfenfläche sind z und θ_{12} gleichzeitig $= 0$.

Für ein verticales Curvenelement des Meridianschnitts wird

$$\begin{aligned} z &= \bar{z} & \theta_{12} &= 90^\circ \\ \frac{\bar{z}^2}{a^2} &= 1 & a_{12} &= \bar{z}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7. \end{aligned}$$

d. h. die in Millimetern gemessene verticale Entfernung des horizontalen von dem verticalen Element der Meridiancurve (des Punktes K von dem Punkte k der nebenstehenden Figur, weswegen auch in der Folge diese Entfernung immer



mit $K-k$ bezeichnet werden soll) giebt in das Quadrat erhoben die spezifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und durch Multiplication mit der halben Differenz der spezifischen Gewichte die Capillaritäts - Constante α_{12} oder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränze beider Flüssigkeiten.

Die Gleichung 7 gilt auch, und zwar in aller Strenge, wenn eine Flüssigkeit an eine verticale ebene Wand sich mit dem Randwinkel 180° anlehnt, z. B. Quecksilber an ein verticales von Alkohol oder Wasser benetztes Planglas.

Liegt der Tropfen auf einer horizontalen Unterlage, und bezeichnet man die verticale Entfernung der Tropfenkuppe K und des verticalen Meridianelementes k von der horizontalen Unterlage ebenfalls durch K und k , so ist

$$K - k = a_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

$$K = z_{0,2} = \omega_{12} = a_{12} \sqrt{1 - \cos \omega_{12}} \quad . \quad . \quad 9.$$

wo ω_{12} der Winkel ist, unter welchem das letzte Element der Tropfenoberfläche die horizontale Unterlage schneidet. Durch Combination der Gleichung 8 und 9 läßt sich a_{12} und $\cos \omega_{12}$ berechnen.

Wird die horizontale Unterlage von der Flüssigkeit 2 benetzt, was häufig vorkommt, so ist

$$\omega_{12} = 180^\circ$$

$$K = a_{12} \sqrt{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

Je nachdem $\sigma_1 >$ oder $< \sigma_2$ werden z , K und k positiv oder negativ seyn. Ein Oeltropfen in Wasser unter einer horizontalen mit Wasser benetzten Glasplatte hat dieselbe Gestalt wie ein Wassertropfen in Oel auf einer horizontalen mit Oel benetzten Unterlage u. s. f.

Man übersieht sofort, daß die Gleichungen 2 bis 9 in die für freie Flüssigkeitsoberflächen übergehen, wenn σ_2 oder $\sigma_1 = 0$ gesetzt wird. Im ersten Falle hätte man Tropfen in freier Luft oder dem luftleeren Raum, im zweiten Falle Luftblasen, die gegen eine horizontale oder schwach gewölbte Wand sich anlehnen. Natürlich werden die Größen K , k und z in dem zweiten Falle stets negativ.

Eine Luftblase in Wasser unter einem horizontalen benetzten Planglas hat dieselbe Gestalt, wie ein Wassertropfen auf einer horizontalen Unterlage, die er gar nicht benetzt, z. B. auf einem wollenen Tuch oder einer mit Lycopodiumpulver bestäubten Glasplatte.

Mißt man den verticalen Abstand $-(K - k)$ der unteren Kuppe einer Luftblase und des verticalen Meridianelementes ihrer Oberfläche, so erhält man a_2 , mißt man die Entfernung $-K$ der Kuppe der Luftblase von der horizon-

talen durch die Flüssigkeit 2 vollständig benetzten Glasplatte, so erhält man $a_2/2$.

Es giebt diess eine Methode, die Capillar-Constanten durchsichtiger Flüssigkeiten zu bestimmen, die den grossen Vorzug hat, dafs die betreffende Flüssigkeit nur mit Luft in Berührung kommt, und die freie Flüssigkeitsoberfläche so viel wie möglich vor Verunreinigungen geschützt ist, die selbst in geringer Menge, wie ich weiter unten zeigen werde, die Oberflächenspannung oder Capillaritäts-Constante erheblich zu klein erscheinen lassen können.

4.

Um die Capillar-Constanten der im Folgenden auch nach anderen Methoden untersuchten Flüssigkeiten mit den aus der Beobachtung von capillaren Steighöhen h abgeleiteten Werthen vergleichen zu können, wurden diese in folgender Weise bestimmt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Fäden von passender Weite gezogen, oben zugeschmolzen, und mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben, die das von dem Glasfaden gebildete Capillarrohr auf einem reinen 10^{mm} breiten und 100 bis 300^{mm} langen Spiegelglasstreifen festhielten. Der Spiegelglasstreifen trug eine eingezätzte Millimetertheilung, und wurde mit dem unteren Ende der Capillarröhre gleichzeitig in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Die Höhe h , bis zu welcher letztere, sobald das obere zugeschmolzene Ende des Capillarrohres abgeschnitten wurde, sich über das horizontale Flüssigkeitsniveau erhob, wurde an der vertical gestellten Millimetertheilung mit einem horizontalen Fernrohr abgelesen, das Capillarrohr an der Stelle, wo sich der Flüssigkeitsmeniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchschnitten und der grösste und kleinste Durchmesser der Schnittfläche durch ein Mikroskop mit Ocular-Mikrometer bestimmt. Das letztere hatte 100 Scaletheile, von denen noch Zehntel zu schätzen waren.

1 Scalentheil entsprach je nach der angewandten Vergrößerung 0^{mm},007 bis 0^{mm},001. Die Mittel aus den gemessenen Werthen des Röhrendurchmessers sind in den folgenden Tabellen unter $2r$ angegeben. Die letzte Spalte enthält die Producte

$$hr = a^2 \cos \omega. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 11.$$

Ich habe unterlassen an den beobachteten Steighöhen eine Correction wegen des Meniskus anzubringen, da andere unvermeidliche Fehlerquellen einen viel größeren Einfluss, als diese Correction haben.

Der Vorsicht wegen wurde durch Neigen der Capillarröhre oder Emporziehen derselben in den Kautschuckringen der Meniskus an gut benetzte Stellen der Capillarröhre gebracht.

Man erhält nach dem beschriebenen Verfahren Glasröhren, die von den angewandten Flüssigkeiten stets leicht benetzt wurden, so dass man den Randwinkel $\omega = 0$ setzen konnte, und hr direct die specifische Cohäsion a^2 gab, aus der durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht $\frac{\sigma}{2}$ dann die Capillar-Constante α in Milligrammen erhalten wurde. Die specifischen Gewichte wurden mit einem an einem dünnen Platindraht aufgehängten Senkgläschen und einer empfindlichen Waage bestimmt.

I.

Steighöhen in Capillarröhren.

Wasser.			
No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,252	115,2	14,19
2	0,287	101,7	14,57
3	0,356	81,2	14,44
4	0,529	55,7	14,74
5	0,840	34,3	14,41
Mittel			14,47

Unterschwefligsaures Natron.			
No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,444	60,6	13,45
2	0,533	50,8	13,55
3	0,588	46,7	13,74
Mittel			13,58

Schwefelkohlenstoff.

No.	2r	h	Ar
	mm	mm	mm
1	0,305	34,4	5,240
2	0,344	30,7	5,284
3	0,364	29	5,290
		Mittel	5,273

Olivenöl.

No.	2r	h	Ar
	mm	mm	mm
1	0,268	58	7,107
2	0,387	36,4	7,05
3	0,623	23,5	7,321
		Mittel	7,159

Terpenthinöl.

No.	2r	h	Ar
	mm	mm	mm
1	0,094	164	6,243
2	0,357	35,1	6,256
3	0,514	24,5	6,295
4	0,623	19,7	6,139
		Mittel	6,234

Chloroform.

No.	2r	h	Ar
	mm	mm	mm
1	0,079	95	3,742
2	0,280	26,8	3,683
3	0,334	21,9	3,662
4	0,333	8,6	3,606
		Mittel	3,673

Steinöl.

No.	2r	h	Ar
	mm	mm	mm
1	0,211	60,1	6,348
2	0,235	55,1	6,484
3	0,350	36,5	6,393
4	0,364	35,8	6,519
		Mittel	6,434

Alkohol.

No.	2r	h	Ar
	mm	mm	mm
1	0,086	132,9	5,720
2	0,331	33,6	5,562
3	0,606	18,8	5,696
		Mittel	5,659

Die Mittel aus diesen Zahlen sind in der folgenden Tabelle mit den Werthen von a und α , so wie den specifischen Gewichten σ und Beobachtungstemperaturen zusammengestellt.

II.

Capillar-Constanten aus Steighöhen in Capillarröhren berechnet.

No.	Substanz	α	α^2	a	Temp.	σ
		mgr	mm	mm	°	
1	Unterschwefligs. Natron	7,636	13,58	3,684	21,9	1,1248
2	Wasser	7,285	14,47	3,804	16,2	1
3	Schwefelkohlenstoff	3,343	5,273	2,296	18	1,2637
4	Olivenöl	3,271	7,159	2,675	22	0,9136
5	Terpenthinöl	2,765	6,234	2,497	21,7	0,8867
6	Chloroform	2,733	3,673	1,916	16,6	1,4878
7	Steinöl	2,566	6,434	2,586	22,3	0,7977
8	Alkohol	2,237	5,659	2,379	21,8	0,7906

Aus Platten von sehr reinem Spiegelglas wurden mit Siegellack einige rechtwinklige Tröge von 25^{mm} Höhe und 50^{mm} bis 70^{mm} Breite und Länge zusammengesetzt. Der Glastrog wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt auf einer horizontalen Spiegelglasplatte vor einem Kathetometer aufgestellt, dessen horizontales Mikroskop oder Fernrohr im Ocular ein Fadennetz oder eine in Glas geritzte Mikrometertheilung trug, und dessen horizontale und verticale Verschiebung bis auf 0^{mm},001 genau gemessen werden konnte. Die horizontale Glasplatte war auf einem festen mit drei Stellschrauben versehenen Holzgestell festgekittet. Auf den mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Glastrog wurde eine schmalere Deckplatte aus Spiegelglas gelegt, und diese mittelst einer Dosenlibelle horizontal gestellt. Mit einem reinen, meist frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden von 0^{mm},5 bis 2^{mm} Durchmesser gelingt es bei einiger Uebung leicht eine Luftblase von passender Größe (etwa 20^{mm} bis 30^{mm} Durchmesser) unter die Deckplatte zu blasen. Der Glastrog wurde so geschoben, daß die Contour der von hinten passend beleuchteten Luftblase scharf im Gesichtsfelde des Mikroskops erschien, und dann die Höhen K und k möglichst schnell gemessen. Das Mikroskop-Objectiv hatte 16^{mm} Durchmesser und war etwa 120^{mm} vom Objecte entfernt. Die ganze Einrichtung war derjenigen sehr ähnlich, die ich früher bei Messungen von Quecksilbertropfen ¹⁾ benutzt hatte.

Glastrog und Glasplatte müssen so rein wie möglich und von der betreffenden Flüssigkeit gut benetzt seyn.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen zusammengestellt an einer Reihe von Luftblasen in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, destillirtem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl, Steinöl und absolutem Alkohol.

Bei Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl und Steinöl war der Trog aus Spiegelglasplatten mit gewöhnlichem Tischler-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 105, S. 15 und Taf. I, Fig. 4, 5, 11, 12. 1858.

leim zusammengesetzt, bei den Versuchen an absolutem Alkohol mit reinem Paraffin. Der Einfachheit wegen sind die negativen Vorzeichen bei K k und $K - k$ fortgelassen. $2r$ giebt den größten Durchmesser des Tropfens oder die horizontale Entfernung zweier gegenüberliegender verticaler Meridianelemente k . Ist in der Spalte für $2r$ durch Häkchen angedeutet, daß der Durchmesser einer Luftblase derselbe, wie für die vorhergehende Nummer ist, so beziehen sich beide Beobachtungen auf dieselbe Luftblase, die zweite ist aber längere Zeit nach dem Entstehen der Luftblase angestellt, als die erste. Der in der letzten Spalte enthaltene Werth der Capillaritäts-Constante α ist aus $K - k$ mit Hülfe der Gleichungen 4 und 7 (§. 3) berechnet. Die übrige Einrichtung der Tabellen dürfte sich von selbst erläutern.

III.

Flache Luftblasen in Lösung von unterschwefligsanrem Natron.

$$\sigma = 1,1248.$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{r}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	20	5,070	1,302	3,768	3,585	7,984
2	•	5,015	1,189	3,826	3,546	8,233
3	28,2	5,358	1,620	3,738	3,788	7,856
4	•	5,323	1,661	3,662	3,763	7,541
Mittel						7,908

Flache Luftblasen in destillirtem Wasser.

$$\sigma = 1. \quad \text{Temp.} = 25^{\circ} \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{r}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	18	5,628	1,516	4,112	3,978	8,455
2	27,6	5,552	1,483	4,069	3,926	8,280
3	21	5,509	1,537	3,972	3,895	7,905
4	21,9	5,255	1,212	4,043	3,716	8,170
5	20	5,082	1,071	4,011	3,594	8,040
6	20,8	5,315	1,090	4,225	3,758	8,92
7	30,7	5,612	1,612	4,000	3,969	8,00
Mittel						8,253

Flache Luftblasen in Schwefelkohlenstoff.

 $\sigma = 1,2687.$ Temp. $= 25^{\circ}$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{3}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	(25)	3,071	0,891	2,180	2,171	3,015
2	27	3,081	0,851	2,230	2,179	3,157
3	(35)	3,121	0,722	2,399	2,207	3,651
Mittel						3,274

Flache Luftblasen in Olivenöl.

 $\sigma = 0,9186.$ Temp. $= 25^{\circ},8$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{3}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	30	4,027	1,026	3,001	2,848	4,113
2	34	3,980	1,121	2,859	2,815	3,785
3	"	4,031	1,146	2,885	2,850	3,804
4	31,2	3,900	0,997	2,903	2,758	3,850
5	"	3,919	1,105	2,814	2,771	3,617
6	29,7	3,978	1,227	2,751	2,813	3,457
7	"	4,052	1,191	2,861	2,865	3,741
Mittel						3,760

Flache Luftblasen in Terpenthinöl.

 $\sigma = 0,8867.$ Temp. $= 25^{\circ},1$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{3}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	3,512	0,958	2,554	2,483	2,892
2	"	3,543	1,012	2,531	2,505	2,841
3	26,8	3,402	0,737	2,665	2,406	3,149
4	"	3,389	0,730	2,659	2,396	3,134
5	?	3,509	0,889	2,620	2,481	3,044
6	"	3,500	0,930	2,570	2,475	2,928
7	?	3,580	0,901	2,679	2,531	3,181
8	?	3,569	0,927	2,642	2,524	3,094
Mittel						3,033

Flache Luftblasen in Steinöl.

 $\sigma = 0,7977.$ Temp. $= 24^{\circ},2$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{3}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	29,5	3,788	0,950	2,838	2,679	3,212
2	(30)	3,869	1,009	2,860	2,736	3,263
3	(30)	3,818	0,960	2,858	2,701	3,258
Mittel						3,238

Flache Luftblasen in absolutem Alkohol.

$\sigma = 0,7906.$ Temp. $25^{\circ},3$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	31,4	3,402	0,870	2,532	2,406	2,533
2	"	3,570	1,010	2,560	2,524	2,591
3	28,3	3,591	0,980	2,611	2,539	2,695
4	"	3,528	0,980	2,548	2,496	2,566
5	28,2	3,540	1,001	2,539	2,503	2,548
6	"	3,523	0,963	2,560	2,491	2,590
7	28,8	3,586	1,013	2,573	2,536	2,616
8	"	3,578	0,987	2,591	2,580	2,655
Mittel						2,599

Vergleicht man die Mittelwerthe α der einzelnen Beobachtungen an Luftblasen aus Tabelle III mit den aus capillaren Steighöhen abgeleiteten Werthen derselben Constante aus Tabelle II, so findet man die ersteren grösser als die letzteren. Der bequemeren Uebersicht wegen sind diese Werthe in der folgenden Tabelle IV nebeneinandergestellt.

Zum Theil rührt diese Verschiedenheit von der Annahme her, dass die Luftblase eine ebene Kuppe und einen unendlich grossen Krümmungsradius R' an allen Punkten ihrer Oberfläche gehabt habe. Nun ist für die verticalen Meridianelemente $R' = r$ und kleiner als an der Kuppe der Luftblase, wo die Hauptkrümmungsradien gleich und sehr gross sind. Die Grösse $\frac{\alpha}{R'}$ für das verticale Meridianelement kann also grösser wie die Grösse $\frac{2\alpha}{R}$ für das Flächenelement der Luftblasenkuppe seyn, oder der capillare Druck im verticalen Meridian-Elemente der Luftblase grösser als in der angenäherten Rechnung des §. 2 vorausgesetzt wurde. In diesem Falle muss $K - k$ grösser als der wirkliche Werth der Constante α gefunden werden.

Freilich nimmt nach Herstellung der capillaren Oberfläche die Constante α allmählich mit der Zeit ab, und es muss α um so grösser gefunden werden, je schneller es sich beobachten lässt. Im allgemeinen erreicht aber ein Tropfen weit schneller seine Gleichgewichtslage als eine Flüssigkeitssäule, die in einer Capillarröhre ansteigt und aus diesem

Grunde muß ebenfalls der Werth der Capillar-Constante an einem Tropfen oder einer Luftblase größer als aus der Steighöhe in Röhren gefunden werden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, den Durchmesser der Capillarröhren nicht zu klein zu wählen.

Wäre der Randwinkel ω wirklich 180° , so müßte

$$K\sqrt{\frac{1}{2}} = K - k = \alpha$$

seyn. Dies trifft aber nur in den wenigsten Fällen zu, wie die Tabelle III zeigt.

Nimmt man in den einzelnen Tabellen das Mittel der Werthe $K\sqrt{\frac{1}{2}}$ und bildet mit diesem den Ausdruck

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12.$$

so ist $\bar{\alpha}$ stets $< \alpha$, wie die folgende Tabelle IV zeigt.

Nach Gleichung 4 und 8 §. 2 ist aber

$$\bar{\alpha} = \alpha^2 \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{1 - \cos \omega}{2} = \alpha \cdot \sin^2 \frac{\omega}{2}$$

$$\theta = 180^\circ - \omega = 180^\circ - 2 \arcsin \left(\sin = \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{\alpha}} \right). \quad 13.$$

Die vorletzte Spalte der Tabelle IV giebt die nach Gleichung 13 berechneten Werthe des spitzen Randwinkels θ , die letzte die aus Spalte 4 und 6 berechneten Werthe $\alpha \cos \theta$.

IV.

Capillar-Constanten α der freien Oberfläche von Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur.

No.	Substanz	Capillare Steighöhen in Röhren $\alpha = \sqrt{h r}$	Tropfen		θ	$\alpha \cos \theta$
		α	$\alpha = K - k$ α	$\alpha = K\sqrt{\frac{1}{2}}$ $\bar{\alpha}$		
1	Quecksilber	mgr	mgr	mgr	51° 8'	
2	Unterschweifigs. Natron	7,636	7,903	7,580	23 20	mgr 7,256
3	Wasser	7,235	8,253	7,850	25 32	7,449
4	Schwefelkohlen- stoff	3,343	3,274	3,021	32 16	2,768
5	Olivenöl	3,271	3,760	3,625	21 50	3,490
6	Terpenthin.öl	2,765	3,033	2,716	37 44	2,398
7	Chloroform	2,733	3,120			
8	Steinöl	2,566	3,233	2,918	36 20	2,604
9	Alkohol	2,237	2,599	2,476	25 12	2,352

Der für *Chloroform* in dieser Tabelle enthaltene Werth von α wurde aus der Steighöhe \bar{s} an einem benetzten verticalen Planglas abgeleitet, wo also der Randwinkel $\omega = 0$ gesetzt wurde. Es fand sich

$$\bar{s} = 2^{\text{mm}},114 \quad 1^{\text{mm}},949 \quad 2^{\text{mm}},078$$

oder im Mittel

$$\alpha = 2^{\text{mm}},047 \quad \alpha^2 = 4^{\text{mm}},194 \quad \alpha = 3^{\text{mm}},12.$$

Die Werthe für Quecksilber sind den Beobachtungen des folgenden Paragraphen entnommen.

Trotz der Ungenauigkeit der Werthe des Randwinkels θ , deren Bestimmung nur beiläufig geschah, zeigen die Zahlen der letzten Spalte, die mit denjenigen der dritten Spalte in Tabelle IV nahezu übereinstimmen, wie ungerechtfertigt die gewöhnliche Annahme ist den Randwinkel des capillaren Flüssigkeits-Meniskus in Glasröhren $= 0$ zu setzen, und aus capillaren Steighöhen die Capillar-Constanten der betreffenden Flüssigkeiten mit Hülfe dieser Annahme zu bestimmen.

Die unter den Zahlen der dritten und letzten Spalte vorhandenen Abweichungen bei Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff mögen vielleicht in einer chemischen Veränderung dieser Flüssigkeiten ihren Grund haben, da zufällig die Messungen von flachen Luftblasen und capillaren Steighöhen für diese Flüssigkeiten mehrere Wochen auseinander lagen.

6.

Für flache Quecksilbertropfen, die in freier Luft auf reinen Spiegelglasplatten lagen, wurden möglichst kurze Zeit nach dem Entstehen derselben ähnliche Messungen wie an flachen Luftblasen angestellt. Die Tabelle V giebt die Resultate derselben. Die Werthe K k und $K - k$ sind natürlich positiv.

V.

Flache Quecksilber-Tropfen in Luft.

$\sigma = 13,5432$

Temp. = 20° C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	α
	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,463	0,529	2,934	58,30
2	?	3,555	0,705	2,850	54,99
3	(20)	3,722	0,851	2,871	55,84
4	(20)	3,731	0,939	2,792	52,78
5	(20)	3,630	0,857	2,773	52,07
6	32,5	3,628	0,789	2,839	54,56
7	34	3,649	0,788	2,861	55,46
8	33	3,656	0,774	2,882	56,24
Mittel					55,03

Die Tropfenhöhen K sind im Mittel 3^{mm},629, woraus der spitze Randwinkel von Quecksilber gegen Glas mit Hülfe der Gleichungen 12 und 13 folgen würde, $\alpha = 55^{\text{mgr}},03$ gesetzt:

$$\theta = 51^{\circ} 8'.$$

7.

Aehnlich wie flache Quecksilbertropfen in Luft verhalten sich die Tropfen einer Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_1 in einer anderen Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_2 , sobald $\sigma_1 > \sigma_2$ ist.

Ich habe in dieser Beziehung Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Wasser untersucht, welches in einem mit Siegellack geklebten Troge aus Spiegelglasplatten sich befand. Die in das Wasser gebrachten Flüssigkeitstropfen kamen mit dem Siegellack nicht in Berührung. Ohne diese Vorsicht wird $\alpha_{1,2}$ kleiner als in den folgenden Tabellen gefunden, in denen die Beobachtungen zusammengestellt sind. Die Messungen geschahen in der §. 5 beschriebenen Weise. Die Bezeichnung ist dieselbe wie dort, nur sind jetzt K k und $K - k$ positive Größen.

VI.

Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 1,2687 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,1348$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{r}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	25,5	7,878	2,868	5,510	5,571	4,069
2	"	7,887	2,409	5,478	5,577	4,021
3	"	7,536	2,146	5,390	5,328	3,893
4	27,1	7,960	2,130	5,830	5,628	4,555
5	"	8,091	2,283	5,808	5,723	4,520
■	?	8,000	2,217	5,783	5,657	4,480
Mittel						4,256

Flache Chloroform-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 1,4878 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,2439$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{r}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
■	28,9	4,891	1,341	3,550	3,458	3,078
■	"	4,614	1,325	3,289	3,263	2,688
3	32,1	5,170	1,383	3,787	3,656	3,497
4	(36)	4,935	1,485	3,450	3,490	2,902
5	"	4,825	1,353	3,472	3,411	2,941
Mittel						3,010

Es ist bei diesen und den folgenden Versuchen zu bemerken, daß die Flüssigkeiten im Augenblick des Zusammenbringens die größte Cohäsion zeigen, dann aber sich gegenseitig mischen¹⁾, also auch sich ähnlicher werden in der Nähe der Gränzschicht, und daß dadurch dann die Spannung α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche abnehmen muß, die ja 0 seyn würde, sobald die Flüssigkeiten 1 und 2

1) Nach Dupré (*théorie mécanique de la chaleur*. Paris 1869, 8°, p. 373) soll die Diffusion zweier Flüssigkeiten allemal stattfinden, sobald $\alpha_1 + \alpha_2 < 2F$ wo $2F = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{12}$ (l. c. p. 370). Nach diesen Angaben würden also zwei Flüssigkeiten diffundiren, sobald α_{12} die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränzfäche negativ wäre. Sie diffundiren aber nach meiner Erfahrung nicht bloß für $\alpha_{12} = 0$, sondern auch wenn α_{12} einen sehr merklichen, natürlich positiven, Werth hat.

dieselben wären. Aus den Versuchen geht auch diese Abnahme deutlich hervor.

Bleiben Schwefelkohlenstoff und Wasser längere Zeit in Berührung, so bildet sich an der Kuppe des Schwefelkohlenstoff-Tropfens eine Luftblase, die allmählig an Gröfse zunimmt.

Analoge Beobachtungen wurden an flachen Tropfen von Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl angestellt, die in ähnlicher Weise wie Luftblasen (vergl. §. 5) unter ein horizontales Planglas in Wasser gebracht wurden. Die beobachteten Werthe von Kk und $K - k$ sind negativ; der Kürze wegen jedoch die negativen Vorzeichen in der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen fortgelassen.

VII.

Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0,9136$ $\sigma_2 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,04318$						
No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm			mm		mgr
1	32,9			7,006		2,120
2	"	9,662	2,633	7,029	6,832	2,134
3	45,2	10,052	2,772	7,280	7,108	2,289
4	42,1	9,770	2,896	6,874	6,908	2,042
5	"	9,677	2,838	6,839	6,842	2,020
6	47,4	9,719	2,778	6,941	6,873	2,082
7	"	9,592	2,807	6,785	6,782	1,988
Mittel						2,096

Flache Terpenthinöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0,8867$ $\sigma_2 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,05665$						
No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	16,5	6,276	1,764	4,512	4,438	1,150
2	"	6,12	1,76	4,36	4,328	1,074
3	?	6,128	1,602	4,526	4,334	1,157
4	18,7	6,368	1,479	4,889	4,503	1,350
5	"	6,279	1,538	4,741	4,440	1,270
6	"	6,295	1,685	4,610	4,451	1,200
7	17,5	6,080	1,545	4,535	3,832	1,162
8	12,9	5,62	1,35	4,27	3,974	1,030
9	23	6,40	1,79	4,61	4,526	1,200
Mittel						1,177

Flache Steinöl-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_2 = 0,7977 \quad \sigma_1 = 1 \quad \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,1012$$

No.	$2r$	Λ	k	$K - k$	$KV\frac{1}{2}$	α_{12}
1	21,6	7,735	2,155	5,580	5,470	3,147
2	"	7,98	2,060	5,920	5,643	3,542
3	26,1	8,312	1,650	6,662	5,878	4,382
4	"	8,180	1,683	6,497	5,785	4,267
Mittel						3,834

Auch aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die Flüssigkeiten sich mischen und die Capillar Constante α_{12} um so kleiner wird, je länger die Flüssigkeiten mit einander in Berührung sind.

Die Zahlen der Spalte $KV\frac{1}{2}$ sind kleiner als die der Spalte $K - k$, woraus folgen würde, daß der Randwinkel θ_{12} nicht 0 war. Die mit Hilfe der Gleichungen 8 und 9 §. 3 berechneten Werthe dieses Randwinkels findet man in der letzten Spalte der Tabelle X §. 10 angegeben.

H.

Ich habe ferner die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber mit anderen Flüssigkeiten gemessen.

Die in Tabelle VIII zusammengestellten Beobachtungen geschahen an flachen Quecksilbertropfen in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Wasser und Olivenöl, wie an flachen Tropfen von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in Wasser (§. 7). Für die Beobachtungen von flachen Quecksilbertropfen in Terpenthinöl und Steinöl wurde aus Spiegelglasplatten ein Trog mit gewöhnlichem Tischlerleim, für Beobachtungen in absolutem Alkohol mit reinem Paraffin zusammengesetzt.

Sollte der vertikale Abstand des horizontalen und vertikalen Oberflächenelementes an flachen Quecksilbertropfen auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit gemessen werden, die sich in einem Becherglas befand, so wurde an

dem Kathetometer ein biegsamer dicker Kupferdraht befestigt mit einer vertikalen dünnen Nähnadel am Ende. Die Nähnadelspitze wurde dann der Tropfenkuppe oder der horizontalen Glasplatte bis zur Berührung genähert (wo sich dann Nähnadelspitze und Bild derselben berühren mußten) oder in gleiche Höhe mit dem vertikalen Meridian-Elemente des Tropfens gestellt. Die letztere Einstellung ist jedoch schwierig und ungenau.

Für Quecksilber und Schwefelkohlenstoff wurden die Bestimmungen No. 3 bis 7 in dieser Weise gemacht; für No. 3 bis 5 wurden die Werthe von $a_{1,2}$ aus $K - k$, für No. 6 und 7 aus $K \sqrt{\frac{1}{2}}$ erhalten, wobei der Randwinkel $= 180^\circ$ gesetzt wurde.

Ein anderer Theil der Beobachtungen geschah in folgender Weise. Eine 18^{mm},3 lange horizontale Glasröhre von 25^{mm},8 Durchmesser war an den Enden durch vertikale Plangläser geschlossen, die durch Schrauben gegen die eben geschliffene dicke Wandung der Glasröhre gedrückt wurden. Durch eine im oberen Theil der Röhre angebrachte Oeffnung wurde dieselbe zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, und auf dieß die Flüssigkeit gegossen, für deren gemeinschaftliche Gränze mit Quecksilber man die Capillar-Constante bestimmen wollte. Die Depression des Quecksilbers an dem von der specifisch leichteren Flüssigkeit benetzten vertikalen Planglase wurde mit dem Kathetometer gemessen, und diese war dann, den Randwinkel zu 180° angenommen, direct die oben (Gleichung 6 §. 3) mit $a_{1,2}$ bezeichnete Constante. Die Beobachtungen No. 1 und 2 für Schwefelkohlenstoff, No. 1 und 2 für Steinöl und No. 1, bis 3 für Chloroform und Quecksilber geschahen auf diese Weise.

Durch Neigen des Gefäßes und unmittelbar darauf folgende Beobachtung der Capillar-Depression an der vertikalen Glaswand suchte ich den Randwinkel $= 180^\circ$ zu machen. Läßt man die Flüssigkeiten längere Zeit mit der Glaswand in Berührung, so ist im Allgemeinen der spitze Randwinkel $\theta_{1,2} > 0^\circ$, wie sich z. B. aus den Beobachtungen an Terpen-
thinöl-Quecksilber ergibt (vergl. Tab. VIII), wo der Rand-

winkel θ_{12} aus den Bestimmungen der Tropfenhöhe K zu $47^{\circ} 2'$, aus der Depression an einem Planglas zu $11^{\circ} 54'$ gefunden wurde.

Für die Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen in Steinöl und Alkohol sind die Werthe $K\sqrt{\frac{1}{2}}$ zum Theil größer, als die zugehörigen Werthe $K - k$, so daß ich dann

$$\theta_{12} = 180 - \omega_{12} = 0$$

gesetzt, und das Mittel aus den Bestimmungen

$$\alpha_{12} = (K - k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}, \quad \bar{\alpha}_{12} = \frac{K^2}{2} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad 14.$$

genommen habe.

VIII.

Flache Quecksilber-Tropfen in wässriger Lösung von unterschweflig-saurem Natron.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,1248 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,209$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
1	16,3	3,722	1,027	2,695	2,631	45,10
2	"	3,659	1,052	2,607	2,587	42,19
3	16,4	3,703	1,085	2,618	2,618	42,54
4	27,3	3,937	1,101	2,836	2,784	49,94
5	"	3,828	1,098	2,730	2,707	46,28
6	"	3,699	1,019	2,680	2,616	44,59
Mittel						45,107

Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,271$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
1	28,9	3,538	0,905	2,633	2,502	43,49
2	"	3,572	0,890	2,682	2,525	45,10
3	(30)	3,564	1,004	2,560	2,520	41,10
4	(30)	3,643	1,038	2,605	2,576	42,56
5	(30)	3,613	1,006	2,607	2,555	42,62
6	32,5	3,581	0,958	2,623	2,532	43,15
7	30	3,611	1,084	2,527	2,554	40,05
Mittel						42,58

Flache Quecksilber-Tropfen in Olivenöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,9136 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,315$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K V \frac{1}{2}$	α_{12}
		mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	2,988	0,677	2,311	2,113	33,71
2	"	3,101	0,805	2,296	2,193	33,29
3	29mm	3,177	0,815	2,362	2,247	35,23
4	"	3,098	0,816	2,282	2,191	32,88
5	?	3,194	0,825	2,369	2,258	35,42
6	"	3,147	0,806	2,341	2,225	34,60
Mittel						34,19

Flache Quecksilber-Tropfen in Terpenthinöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,8867 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,328$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV\frac{1}{2}$	α_{12}	α_{12}	θ_{12}
1	30			1,967		24,49		
2	"	2,590	0,536	2,054	1,838	26,69	21,37	47° 38'
3	"	2,611	0,567	2,044	1,846	26,42	21,57	46 26
4	36,3	2,856	0,886	1,970	2,019	24,56	25,77	0
					Mittel	25,54		

Quecksilber - Terpenthinöl.
Depression an verticalem Planglas.

No.	$\bar{x} = a_{12} \sqrt{1 - \sin \theta_{12}}$	$a_{12} (1 - \sin \theta_{12})$	θ_{12}
1	mm 1,811	mgr 20,75	10° 49'
2	1,787	20,20	12 4
3	1,782	20,09	12 19
4	1,787	20,20	12 3
		<u>20,31</u>	<u>11° 54'</u>

Flache Quecksilber-Tropfen in Steinöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,7977 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,373$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{f}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}$
1				mm 2,145*		mgr 29,32	
2	mm	mm	mm	2,118*	mm	28,59	mm
3	38	3,016	1,006	2,01	2,133	25,74	28,99
4	"	2,990	1,005	1,985	2,114	25,11	28,49
5	(30)	3,026	0,806	2,220	2,140	31,42	29,18
6	"	3,088	0,841	2,247	2,184	32,18	30,39
							28,94

Flache Quecksilber-Tropfen in Alkohol.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,7906 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,376$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{4}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}_{12}$
1	mm (30)	mm	mm	mm			
2	"	3,698	1,124	2,574	2,615	38,05	43,60
3	"	3,579	1,157	2,422	2,531	42,24	40,84
4	25,6	3,562	1,065	2,497	2,519	37,40	40,42
5				2,553		39,75	
6				2,580		41,64	
						42,43	
Mittel						40,708	

Quecksilber und Schwefelkohlenstoff.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,2678 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,137$$

No.	α_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,550	39,90
2	2,580	40,85
3	2,439	36,51
4	2,543	39,68
5	2,370	34,46
6	2,491	38,09
7	2,432	36,31
Mittel		37,97

Quecksilber und Chloroform.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,4878 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,027$$

No.	α_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,618	41,29
2	2,598	40,69
3	2,586	40,29
Mittel		40,71

9.

Bei flachen Olivenöl-Tropfen in absolutem Alkohol wurden die Beobachtungen ähnlich wie bei Quecksilbertropfen in derselben Flüssigkeit angestellt, und gaben folgende Resultate.

IX.

Flache Olivenöl-Tropfen in Alkohol.

$$\sigma_1 = 0,9136 \quad \sigma_2 = 0,7906 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,0615$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	27,1	2,149	0,289	1,860	1,519	0,213
2	"	2,211	0,251	1,960	1,563	0,236
3	28,1	2,314	0,339	1,975	1,636	0,240
4	"	2,329	0,457	1,872	1,647	0,215
Mittel						0,226

Wegen der Plateau'schen Untersuchungen hat auch die Capillar Constante an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Olivenöl und wässrigem Alkohol von nahezu gleichem spec. Gewicht Interesse.

Ich bestimmte an einem Glas, das ein Jahr oder länger ruhig mit den Flüssigkeiten gestanden und in welchem der wässrige Alkohol ein größeres specifisches Gewicht als das Olivenöl bekommen hatte, die Depression \bar{z} des Olivenöls an der vertikalen Cylinderfläche von 90^{mm} Durchmesser. Dieselbe war 14^{mm} an einer Stelle, wo dem reflectirten Lichte zufolge der Randwinkel 180° betrug, so dass man hat

Olivenöl — Wässriger Alkohol (Plateau'sche Flüssigkeit)

$$\sigma_1 = 0,91599 \quad \sigma_2 = 0,92307 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,003538$$

$$\bar{z} = \alpha_{1,2}$$

$$14^{\text{mm}}$$

$$\alpha_{1,2}$$

$$0^{\text{mgr}},6934.$$

10.

Die Versuchs-Resultate der drei vorhergehenden Paragraphen finden sich in der folgenden Tabelle X zusammengestellt. Der Uebersicht wegen sind gleichzeitig die Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 neben der Capillar Constante $\alpha_{1,2}$ der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten angegeben.

Man erkennt sofort, dass die Relation $\alpha_{1,2} = \alpha_1 - \alpha_2$

nicht erfüllt ist (vergl. §. 2), daß α_{12} stets kleiner, wie die grössere Capillar-Constante der freien Oberfläche einer Flüssigkeit ist, aber auch kleiner seyn kann, als die kleinere der Constanten α_1 oder α_2 . Das letztere ist z. B. der Fall für Terpenthinöl, Olivenöl oder Steinöl und Wasser.

Ein Einfluß der specifischen Gewichte auf den Werth von α_{12} ist aus diesen Beobachtungen nicht ersichtlich, wenn auch die gemeinschaftliche Oberfläche des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten eine grössere Capillar-Constante zeigt, als die gemeinschaftliche Oberfläche anderer specifisch leichteren Flüssigkeiten, wie das auch bei dem grösseren specifischen Gewicht des Quecksilbers und der grösseren Masse der sich gegenseitig anziehenden Theilchen zu erwarten war.

Die für Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure aufgeführte Constante α_{12} ist aus früheren ¹⁾ Beobachtungen der Tropfenhöhe $K = 3^{\text{mm}}, 514$ berechnet, indem $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,22$ und der Randwinkel $\omega_{12} = 180^\circ$ angenommen wurde.

Die Betrachtungen des §. 5 lassen sich ebenso wie die Gleichungen 11 und 12 direct auf die hier besprochenen Beobachtungen anwenden, sobald man statt $\frac{\sigma}{2}$ die halbe Differenz der specifischen Gewichte oder $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$ einführt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Werthe von $\bar{\alpha}_{12}$ mit Hülfe der Gleichung 12, die Werthe von θ_{12} mit Hülfe der Gleichung 13 und dem Mittelwerth α_{12} , wie er aus den Beobachtungen von $K - k$ gefunden wurde, berechnet aufgeführt.

Für eine Reihe von Substanzen liegt der Randwinkel θ_{12} zwischen θ_1 und θ_2 . Für die anderen Substanzen, Steinöl — Wasser ausgenommen, ist er kleiner als beide.

Ich muß jedoch bemerken, daß man auf die hier nur beiläufig gefundenen Werthe von θ_{12} oder θ_1 und θ_2 nicht zu großes Gewicht legen darf, da die Werthe α_{12} und $\bar{\alpha}_{12}$, wie ich bei einer anderen Gelegenheit noch näher erörtern werde, auch aus anderen Gründen, als bisher hier angenom-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 39. 1858.

man wurde, verschieden ausfallen können. Der für θ_{12} bei Olivenöl-Alkohol angegebene Werth ist übrigens zu groß, wie eine einfache Betrachtung des Tropfens lehrte, und es wird eine directe Bestimmung von θ_1 , θ_2 und θ_{12} immer einer indirecten vorzuziehen seyn.

X.

Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur (20° C.).

No.	Substanz	σ_1	σ_2	$\pm \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$	α_1	α_2	α_{12}	n_{12}	θ_1	θ_2	θ_{12}
1	Quecksilber — unzerschweifigs. Natron	13,543	1,1248	6,209	55,03	7,303	45,11	44,73	51 8	23 20	10 42
2	Quecksilber — Wasser	"	"	6,271	55,03	8,253	42,58	40,40	51 8	25 32	26 8
3	Quecksilber — Alkohol	"	0,7906	6,376	55,03	2,599	40,71	40,71	51 8	25 12	0
4	Quecksilber — Chloroform	"	1,4878	6,027	55,03	3,120	40,71	40,71			0
5	Quecksilber — Chlorwasserstoffsäure	"	(1,1)	6,22	55,03	(7,15)	38,41	38,41			0
6	Quecksilber — Schwefelkohlenstoff.	"	1,2687	6,137	55,03	3,274	37,97	37,97	51 8	32 16	0
7	Quecksilber — Olivenöl	"	0,9136	6,315	55,03	3,760	34,19	30,67	51 8	21 50	47 2
8	Quecksilber — Steinöl	"	0,7977	6,373	55,03	3,253	28,94	28,94	51 8	36 20	0
9	Quecksilber — Terpenthinöl	"	0,8867	6,328	55,03	3,030	25,54	(31,47)	51 8	37 44	47 2
10	Schweifekohlenstoff — Wasser	1,2687	1	0,1343	3,974	8,253	4,256	4,1832	16 25	32 18	8
11	Steinöl — Wasser	0,7977	"	0,1012	3,233	8,253	3,894	3,27736	20 25	32 42	46
12	Chloroform — Wasser	1,4878	"	0,2439	3,120	8,253	3,010	2,915			
13	Olivenöl — Wasser	0,9136	"	0,0432	3,760	8,253	2,086	2,05021	50 25	32 17	
14	Terpenthinöl — Wasser	0,8867	"	0,0366	3,033	8,253	1,177	1,05437	44 25	32 37	44
15	Olivenöl — wässriger Alkohol	0,9136	0,9231	0,0085	3,760	(2,907)	0,693				
16	Olivenöl — Alkohol	0,9136	0,7906	0,0615	3,760	2,599	0,226	0,15621	50 25	12 87	48

Es mag hier noch erwähnt werden, daß für Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniß mischbar sind, $\alpha_{1,2} = 0$ ist, so für *Wasser — wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron*, *Wasser — Alkohol*, *Terpenthinöl — Alkohol*, *Terpenthinöl — Olivenöl*, *Terpenthinöl — Schwefelkohlenstoff*.

Wird die Flüssigkeit 1 identisch mit der Flüssigkeit 2, so ist natürlich $\alpha_{1,2}$ auch $= 0$.

Die Capillar Constante $\alpha_{1,2}$ mißt die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 1 an der gemeinschaftlichen Gränzfläche ebensowohl, wie die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 2 in der Nähe der gemeinschaftlichen Gränze.

II.

Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen.

11.

Bringt man auf einen flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 von großem Durchmesser $2r$, der sich auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit 2 befindet, einen kleinen Tropfen einer anderen Flüssigkeit 3, und dieser kleine Flüssigkeits-Tropfen 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 aus¹⁾, so überzieht er diese mit einer dünnen Schicht oder Haut von äußerst kleiner Dicke. Man kann dann annehmen, daß die Gestalt der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 3 dieselbe, wie die der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 ist.

Unter dieser Voraussetzung werden auch noch die Gleichungen des §. 3 Gültigkeit haben, sobald man darin $\alpha_{13} + \alpha_{32}$ statt der Constante $\alpha_{1,2}$ einführt. Es ist

$$\alpha = a^2 \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = \alpha_{13} + \alpha_{32} \quad . \quad . \quad . \quad 5a.$$

$$K - k = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8a.$$

$$K = a \sqrt{1 - \cos \omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9a.$$

1) Ueber die Bedingungen, unter denen die Ausbreitung erfolgt, vergleiche man den Abschnitt V §. 24 bis 32.

und für den Fall, daß der Randwinkel $\omega = 180^\circ$ ist

$$K = a \sqrt{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10 a.$$

In den folgenden Tabellen ist analog der früheren Bezeichnung (§. 8)

$$\alpha = (K - k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14 a.$$

gesetzt.

Bei dieser Rechnung ist einmal die Dicke der Flüssigkeitsschicht 3 kleiner als die Länge angenommen, welche man noch bei K oder k zu bestimmen vermag, also etwa kleiner als $0^{\text{mm}},01$. Anderseits ist aber diese Dicke auch $> 2l$ vorausgesetzt, größer als die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind.

12.

Zunächst kann man als Flüssigkeit 1 Luft nehmen, indem man in der §. 5 beschriebenen Weise eine Luftblase in eine Flüssigkeit 2 unter ein horizontales Planglas bläst. Mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen wird dann ein kleiner Tropfen der Substanz 3 an die Oberfläche der Luftblase in der Flüssigkeit 2 gebracht, wo er sich ausbreitet.

In den Gleichungen des vorigen Paragraphen ist für diesen Fall

$$\sigma_1 = 0 \quad \alpha_{12} = \alpha_2$$

zu setzen.

Im Augenblicke der Ausbreitung beobachtet man eine plötzliche Gestaltsänderung der Luftblase; diese wird breiter und niedriger.

Die Einrichtung der Tabelle XI, welche eine Uebersicht der Beobachtungen giebt, ist dieselbe wie die der früheren Tabellen, die letzte Spalte enthält den Werth von $\alpha_3 + \alpha_2$, wie er aus den früheren Beobachtungen an Luftblasen oder Flüssigkeitstropfen in anderen Flüssigkeiten (Tab. X §. 10) gefunden wurde.

XI.

Flasche Luftblasen in Wasser ($\frac{a_2}{g} = 0,5$)

No.	Substanz S.	2r	K	k	K-k	KV \bar{I}	α	\bar{n}	α ber. = $\alpha_3 + \alpha_{21}$
1	Schwerfmetallnatrium	28,6	5,332	1,450	3,902	3,770	7,61	7,11	7,581
2	Öl	20,7	4,901	1,362	3,539	3,465	6,26	6,00	5,856
3	"	100	4,762	1,362	3,400	3,367	5,78	5,67	
4	Terpenthinöl	20	3,808	1,000	2,808	2,689	3,920	3,615	4,210
5	"	20,8	3,808	0,939	2,869	2,693	4,115	3,625	
6	Steinöl	28,6	5,310	1,558	3,752	3,755	7,035	7,05	7,067

Flasche Luftblasen in Olivenöl ($\frac{a_2}{g} = 0,4568$)

No.	Substanz S.	2r	K	k	K-k	KV \bar{I}	α	\bar{n}	α ber. = $\alpha_3 + \alpha_{21}$
1	Absolut. Alkohol	?	3,770	0,928	2,847	2,666	3,204	2,808	
2	"	?	3,701	0,921	2,780	2,617	3,054	2,707	2,825
3	"	?	3,534	0,830	2,704	2,499	2,890	2,469	

Die berechneten Werthe von $\alpha_3 + \alpha_{32}$ zeigen mit den beobachteten Werthen von α und $\bar{\alpha}$ eine Uebereinstimmung, die eine vollkommene Bestätigung der theoretischen Betrachtungen genannt werden kann. Die kleine Abweichung bei $\bar{\alpha}$ für Terpenthinöl erklärt sich daraus, daß der Randwinkel ω nicht 180° gewesen ist.

Bei den Versuchen an Luftblasen in Olivenöl verdrängte der aufgebraute Alkohol das Oel sehr bald von dem horizontalen Planglas, die Luftblase änderte ihre Gestalt sehr bedeutend, das vertikale Meridianelement k verschwand, die Luftblase breitete sich bis zum Rande des aufgelegten horizontalen Planglases (vergl. §. 5) aus, und entwich in die Atmosphäre.

Es mag hier noch bemerkt werden, daß schon ganz dünne Schichten der Flüssigkeit 3, die auf der Luftblase Newton'sche Farbenringe zeigten, genügen, um die Gestaltsänderung der Luftblase hervorzubringen. Waren die aufgebrauchten Spuren der Flüssigkeit 3 noch geringer, so daß man sie auf andere Weise kaum würde nachweisen können, so trat doch noch eine sehr merkbare, wiewohl kleinere Gestaltsänderung der Luftblase ein. Die Dicke der aufgebrauchten Schicht der Flüssigkeit 3 ist in letzterem Falle kleiner als $2l$, oder die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind¹⁾.

Die Gestaltsänderung ist natürlich um so merklicher, je mehr α_2 und $\alpha = \alpha_3 + \alpha_{32}$ von einander verschieden sind, besonders auffallend also bei Terpenthinöl und Olivenöl.

1) Ich will bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß ich in einer Mittheilung über die GröÙe von l (Gött. Nachr. 1869, S. 217 Pogg. Ann. Bd. 137, S. 403, 1869) ein Versehen begangen habe, wenn ich sagte, eine dünne Flüssigkeitslamelle könne nach der Ansicht des Hrn. Plateau nicht mehr bestehen, sobald ihre Dicke $< 2l$ wird. Die von mir angeführten Versuche (*Plateau, rech. exp. etc. 5^e sér. Mém. d. Brux. t. XXXIII. p. 44. 1861*) schienen mir für diese Annahme zu sprechen, während Hr. Plateau nur den capillaren Druck einer gekrümmten Flüssigkeitslamelle von der Dicke D derselben abhängig annimmt, sobald $D < 2l$ (Vergl. *Plateau, rech. exp. 2^e sér. Mém. d. Brux. t. XVI. p. 35, 1847*).

Legt man flache Tropfen von Wasser oder Olivenöl auf eine mit Lycopodium-Pulver bestäubte horizontale Glasplatte, so haben diese dieselbe (umgekehrte) Gestalt, wie eine Luftblase von gleichem Volumen in diesen Flüssigkeiten, und würde man α_2 in ähnlicher Weise aus $K - k$ wie bei Luftblasen bestimmen können. Dasselbe gilt von den grossen Wassertropfen, die der Thau in der Vertiefung gewisser Blätter, z. B. bei Kohlpflanzen bildet.

Bringt man auf solche flache Wassertropfen eine Spur Oliven- oder Terpenthinöl, oder auf einen flachen Olivenöltröpfchen eine Spur Terpenthinöl, so sieht man auch sofort den Tropfen niedriger und breiter werden, also eine Gestaltsänderung wie bei Luftblasen.

Bei der Schwierigkeit flache Tropfen von grossem Durchmesser von Wasser und Oel auf Glasplatten zu erhalten, habe ich darauf verzichtet, Messungen über diese Gestaltsänderungen anzustellen.

13.

Bringt man auf die Oberfläche von flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft eine kleine Menge einer Flüssigkeit 3, die sich auf dieser Oberfläche ausbreitet, so ist in den Gleichungen 5a bis 14a des §. 11

$$\sigma_2 = 0 \quad \alpha_{32} = \alpha_3$$

zu setzen.

Auf flache Quecksilber-Tropfen in Luft wurden kleine Tröpfchen von Wasser, Olivenöl, Terpenthinöl gebracht. Sobald sich diese auf der Quecksilber-Oberfläche ausbreiten, sieht man die Tropfen niedriger und breiter werden.

In der folgenden Tabelle sind einige Beobachtungen zusammengestellt.

XII.

Flache Quecksilbertropfen in Luft ($\frac{\sigma_1}{2} = 6,771$)

No.	Substanz 3	$2r$	K	k	$K - k$	α	$\alpha \text{ ber. } = \alpha_{13} + \alpha_3$
		mm	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	Wasser	20	3,529	0,830	2,699	49,33	50,83
2	Olivenöl	32	3,117	0,770	2,347	37,30	37,95
3	"	38,2	3,164	0,796	2,368	37,96	
4	"	45,5	3,125	0,755	2,370	38,03	
5	Terpenthinöl	20	2,891	0,811	2,080	29,30	28,57
6	"	30,2	2,944	0,869	2,075	29,16	
7	"	"	2,905	0,875	2,030	27,90	
8	"	34	2,837	0,687	2,150	31,30	

Die beobachteten Werthe von α stimmen mit den aus α_3 und α_{13} nach Tab. X §. 10 berechneten überein, und bestätigen somit die Theorie.

Es ist jedoch zu bemerken, dafs nicht alle Beobachtungen dieses Resultat geben, und das man bei Wasser, welches auf das Quecksilber gebracht wird, α oft kleiner, bei Terpenthinöl auf Quecksilber gebracht, α oft gröfser findet, als es die Theorie erwarten läfst.

Der Grund dieser Abweichung ist hauptsächlich in der Adsorption von Dämpfen zu suchen, die sich aus der Atmosphäre auf der Quecksilber-Oberfläche, sobald diese entstanden ist, condensiren. Da nun für die von mir untersuchten Flüssigkeiten, die in Dampfform in der Atmosphäre des Beobachtungsraumes vorkommen konnten,

$$\alpha_1 > \alpha_{13} + \alpha_3$$

war, so beobachtete ich bei dem Vorgange der Adsorption eine Aenderung der Tropfen-Gestalt, K und $K - k$ wurden kleiner.

Diese Dampf-Condensation tritt, wie ich schon früher ¹⁾ nachzuweisen versucht habe, auch an der Oberfläche fester Metalle und fester Körper überhaupt auf und ist auch bei anderen physikalischen Erscheinungen, wie z. B. bei Versuchen über Wärmestrahlung, unter Umständen eine erheb-

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.

liche Fehlerquelle, wo sie Magnus ¹⁾ mit dem Namen Vaporhäsion bezeichnet hat.

Eine an der Oberfläche des Quecksilbers condensirte Luftschicht mag einen ähnlichen Einfluss, wie eine dünne Flüssigkeitsschicht haben.

In diesen Oberflächen-Condensationen ist der Grund der Abnahme der Capillar-Constante zu suchen, die ich selbst noch an flachen Quecksilber-Tropfen beobachtet habe, die erst im luftleeren Raume entstanden ²⁾, da selbst dieser luftleere Raum, wie ich auch damals ausdrücklich bemerkt habe ³⁾, noch Fettdämpfe enthält.

Die Verdichtung der Dämpfe an der Quecksilber-Oberfläche scheint dabei mit ziemlicher Schnelligkeit vor sich zu gehen, und findet man in Räumen, die Terpenthinöldampf enthalten, K und $K - k$ ungewöhnlich klein. Ebenso sind Steinöl-Dampf und selbst das Fett der Haare und des Körpers von merklichem Einfluss auf die Gestalt der Quecksilber-Tropfen.

Es kann daher leicht kommen, dass man die Flüssigkeit 3 auf einen Quecksilber-Tropfen bringt, der schon mit einer äußerst dünnen Schicht einer Flüssigkeit 4 überzogen ist, und dann wird

$$\alpha = \alpha_{14} + \alpha_{43} + \alpha_3$$

seyn. Je nachdem nun dieser Werth grösser oder kleiner als $\alpha_{13} + \alpha_3$ ist, kann man α durch die Beobachtung grösser oder kleiner finden, als es die Theorie des §. 11 verlangt. Da bei den in Tabelle X §. 10 aufgeführten Flüssigkeiten für Quecksilber und Wasser als Substanzen 1 und 3 der Werth $\alpha_{13} + \alpha_3$ sehr gross, dagegen für Quecksilber und Terpenthinöl sehr klein ist, so muss bei Wasser, das als Substanz 3 auf scheinbar reine Quecksilberflächen gebracht wird, α zu klein und bei Terpenthinöl als Substanz 3 α zu gross gefunden werden. Ausserdem hängen α_{14} und α_{43} von der grösseren oder geringeren Lamellendicke der Substanz 4 ab, die oft kleiner

1) Pogg. Ann. Bd. 130, S. 207. 1867.

2), Pogg. Ann. Bd. 105, S. 33. 1858.

3) *Ib.* S. 43.

als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist, und sich der Beurtheilung vollkommen entzieht, so dafs die Differenz der beobachteten und berechneten Werthe bald gröfser, bald kleiner ausfallen mufs. (Vergl. §. 27.)

Der Versuch bestätigt alle diese Schlüsse in oft sehr unerwünschter Weise, da die Gestalt von Quecksilbertropfen in freier Luft oft von Spuren einer Flüssigkeit verändert wird, die man gar nicht in der Atmosphäre vermuthet.

Beim Aufbringen von Steinöl auf flache Quecksilbertropfen habe ich ebenfalls bei den vier von mir angestellten Versuchen α stets gröfser gefunden, als die Theorie nach den Bestimmungen der Tabelle X für $\alpha_{13} + \alpha_3$ erwarten liefs.

Der Einflufs der von der freien Tropfenoberfläche adsorbirten oder condensirten Dämpfe tritt bei Tropfen in freier Luft natürlich viel deutlicher hervor als bei den im vorigen §. beschriebenen Versuchen an Luftblasen, die von der sie umgebenden Flüssigkeit vor Verunreinigungen geschützt sind.

14.

Statt eine Flüssigkeit 3 auf die freie von Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit 1 oder 2 zu bringen, kann man sie auch auf die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 bringen, wie schon als allgemeinsten Fall in den theoretischen Betrachtungen des §. 11 vorausgesetzt wurde.

Auf flache Olivenöl- oder Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser, die nach dem §. 7 beschriebenen Verfahren erhalten waren, wurde Terpenthinöl, auf flache Quecksilbertropfen in Wasser wurde Olivenöl, Terpenthinöl oder Steinöl gebracht.

XIII.

Flache Tropfen mehrerer Flüssigkeiten übereinander

No.	Substanz 3.	2r	K	k	K - k	KV $\frac{1}{2}$	α	σ	α ber. aus $\alpha_{12} + \alpha_{23}$
-----	-------------	----	---	---	-------	------------------	----------	----------	--

Flache Olivend.-Tropfen in Wasser ($\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,432$)

1	Terpenthindl	$\frac{mm}{47,4}$	$\frac{mm}{8,877}$	$\frac{mm}{2,360}$	$\frac{mm}{6,517}$	$\frac{mm}{6,276}$	$\frac{mm}{1,835}$	$\frac{mm}{1,702}$	$\frac{mm}{1,177}$
2	"	$\frac{mm}{36,6}$	$\frac{mm}{8,972}$	$\frac{mm}{2,570}$	$\frac{mm}{6,402}$	$\frac{mm}{6,345}$	$\frac{mm}{1,770}$	$\frac{mm}{1,789}$	

Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser ($\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,1343$)

3	Terpenthindl	27,1	7,526	2,256	5,270	5,321	3,731	3,803	1,177
---	--------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser ($\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,271$)

4	Olivendl	28,9	3,446	0,885	2,561	2,437	41,31	37,26	36,39
5	Terpenthindl	30	3,192	0,984	2,208	2,257	30,58	31,96	
6	"	30	3,276	1,010	2,266	2,316	32,21	33,65	
7	"	30	3,122	0,905	2,217	2,208	30,83	30,58	27,72
8	"	"	3,286	0,949	2,344	2,324	34,45	33,87	
9	Steindl	"	3,560	1,098	2,462	2,517	38,02	39,74	32,77
10	"	36,1	3,501	0,849	2,652	2,476	44,10	38,44	

Die vorstehend zusammengestellten Versuche zeigen auf den ersten Blick keine befriedigende Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt in der Schwierigkeit, die im Schnittpunkte P der gemeinschaftlichen Oberflächen vorhandenen Massen genügend zu berücksichtigen. Für die Wirkung der Oberflächenspannung α_{23} an der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 wurden nur Theilchen der Flüssigkeiten 2 und 3 betrachtet, der Einfluss der in P gleichfalls vorhandenen Theilchen der Flüssigkeit 1 ganz vernachlässigt. Der Fehler ist um so größer, je größer die Masse dieser Flüssigkeitstheilchen, je größer die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 ist. Ebenso wurden bei der Wirkung der Kräfte α_{12} und α_{31} die im Punkte P befindlichen Massenthelchen der Flüssigkeit 3 resp. 2 vernachlässigt.

Diese Schwierigkeit ist um so größer, als die Dichtigkeit der Flüssigkeiten 2 und 3, die sich im Punkte P berühren innerhalb einer Entfernung von P , die kleiner als der Radius der Wirkungssphäre ist, sehr wohl durch die Gegenwart eines Theilchens der Flüssigkeit 3 modificirt seyn kann.

Die Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche besitzen ganz andere Eigenschaften, als im Innern einer Flüssigkeit, und zwar verschiedene Eigenschaften, je nach der Beschaffenheit des Körpers, an welchen die Flüssigkeit gränzt. Poisson ¹⁾ denkt sich die Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche verdichtet (*un état particulier de compression du liquide*), doch möchte ich unter Umständen, z. B. in der freien Oberfläche, auch eine negative Verdichtung oder eine Ausdehnung annehmen ²⁾.

Bei den Versuchen des vorigen Paragraphen modificirte Luft als Flüssigkeit 2 in der Nähe des Punktes P die Gröfse α_{13} unmerklich, da beobachtete und berechnete Werthe der in Tab. XI und XII mit α bezeichneten Gröfse nahezu übereinstimmen.

1) *Mém. d. l'inst.* IX, p. 78. 1826.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 108, S. 326. 1859.

Hat aber die Flüssigkeit 3 grössere Dichtigkeit, so wird die im Punkte P wirksame Masse einen merklichen Einfluß bekommen, die im Punkte P wirkenden Kräfte üben einen größeren Zug aus, als die durch die Beobachtungen des vorigen Abschnitts gefundenen Zahlen ausdrücken, die GröÙe α wird bei diesen Bestimmungen zu groß gefunden. Besonders bei den Quecksilbertropfen tritt dieser Unterschied von Theorie und Beobachtung hervor.

Terpenthinöl auf Schwefelkohlenstoff gebracht, scheint von diesem schnell aufgelöst zu werden, denn die dadurch bewirkte Gestaltsänderung des Schwefelkohlenstoff-Tropfens in Wasser ist nur unbedeutend.

Bei Olivenöl und Terpenthinöl geht die Mischung langsamer vor sich, so daß hier im ersten Augenblick die Gestalt des Olivenöltropfens viel stärker verändert wird, und sich nahezu so verhält, als wäre derselbe mit Terpenthinöl überzogen.

Für die durch Gegenwart eines Körpers 1 bedingte Dichtigkeitsänderung einer Flüssigkeit 2 oder 3 in der Nähe des gemeinschaftlichen Berührungspunktes P sprechen noch andere Umstände.

Der Versuch lehrt (vergl. §. 18), daß ein mit einer Flüssigkeit 2 benetzter Körper die Flüssigkeitsteilchen an seiner Oberfläche festhält, so daß sich die an der Oberfläche einer Substanz 1 haftende oder adsorbierte Flüssigkeitsschicht nur schwer von derselben entfernen läßt. Dabei kann die Substanz 1 ein fester Körper oder eine Flüssigkeit seyn. Ich werde später noch mehrfach auf dies Verhalten von adsorbierten Flüssigkeitsschichten aufmerksam zu machen haben, und es mag auch in den hier (§. 14) beschriebenen Versuchen die adsorbierte (verdichtete?) Wasserschicht die Verunreinigung oder Mischung der aufgetragenen Substanz 3 mit Wasser begünstigt haben.

Jedenfalls ist es wahrscheinlich, daß bei der Ausbreitung der Flüssigkeit 3 auf der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 2, wo alle Punkte dieser Fläche nach und

nach Schnittpunkte P der drei gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen geworden sind, die Dichtigkeit der Flüssigkeit 3 in anderer Weise modificirt worden ist, als wenn sich dieselbe Flüssigkeit an der freien (von Luft begrenzten) Oberfläche von 1 oder 2 ausgebreitet hätte.

Ohne Kenntniss dieser Dichtigkeitsänderung und des Einflusses derselben auf die Grösse der Capillar-Constanten oder Oberflächen-Spannung läßt sich natürlich auch kein mathematischer Ausdruck für die Gestalt der Flüssigkeitstropfen bei den in diesem §. beschriebenen Versuchen aufstellen.

Uebrigens will ich hier noch ausdrücklich bemerken, daß die Flüssigkeiten nicht vollkommen beweglich sind, wie es bei den theoretischen Betrachtungen vorausgesetzt wurde, daß also die Bewegung der Flüssigkeits-Theilchen gegeneinander durch eine gewisse Reibung gehindert ist. Es wäre daher möglich, daß die Flüssigkeit 3 auf einer sehr dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 adsorbirten Schicht der Flüssigkeit 2 sich ausbreitete, und dadurch die erwähnte Verschiedenheit von Theorie und Erfahrung bedingte. (Vgl. §. 18 und 27.)

III.

Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren.

15.

Der bekannteste Versuch der Capillarität ist wohl das Ansteigen von Flüssigkeiten in Röhren, die mit Luft gefüllt in eine Flüssigkeit 1 eingetaucht werden.

Die Flüssigkeit 1 erhebt sich dann über das horizontale Flüssigkeits-Niveau, d. h. die freie ebene Oberfläche der Flüssigkeit 1, bis zu einer mittleren Steighöhe (vergl. §. 4)

$$h = \frac{2}{\sigma} \frac{\alpha \cdot \cos \omega}{r},$$

wo α die Capillar-Constante der freien Oberfläche, σ das Spec.-Gew. der Flüssigkeit, ω der Randwinkel und r der Röhren-Radius ist.

Man kann nun aber die über dem capillaren Meniskus

und der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit 1 befindliche Luft durch eine Flüssigkeit 2 ersetzen, die auch noch das obere Ende der vertikalen Capillarröhre bedeckt. Man beobachtet dann je nachdem der Randwinkel $\omega_{12} <$ oder $> 90^\circ$ ist, ein Ansteigen oder Sinken des Flüssigkeitsmeniskus der gemeinschaftlichen Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 in der Capillarröhre über oder unter die Horizontal-Ebene, in der die Flüssigkeiten 1 und 2 sich außerhalb der Capillarröhre in dem sie enthaltenden weiteren Gefäße berühren.

Obwohl Laplace ¹⁾ diesen Fall theoretisch behandelt hat, so sind doch meines Wissens keine Versuche in dieser Beziehung bisher angestellt worden.

Nach den im §. 1 angegebenen Hauptsätzen muß das von dem capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche getragene Flüssigkeitsgewicht gleich der Röhrenperipherie multiplicirt mit $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ seyn. Nennt man also h_{12} die mittlere Steighöhe des capillaren Meniskus über die ebene Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 mit den specifischen Gewichten σ_1 und σ_2 in einer vertikalen Röhre vom Radius r , so ist

$$(\sigma_1 - \sigma_2) h_{12} \cdot r^2 \pi = 2 r \pi \cdot \alpha_{12} \cdot \cos \omega_{12}$$

$$h_{12} = \frac{2}{\sigma_1 - \sigma_2} \cdot \frac{\alpha_{12} \cos \omega_{12}}{r} \quad \dots \quad 15.$$

Ist die Röhre nicht vollkommen cylindrisch, so ist r der Röhren-Radius an der Stelle, wo der capillare Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche die feste Wand der Capillarröhre schneidet.

Natürlich kann in dem Falle, daß $\omega_{12} > 90^\circ$ ist, diese mittlere Steighöhe h_{12} auch negativ werden; es findet dann eine Depression statt. Für den Fall, daß der Randwinkel bekannt, also z. B. $\omega_{12} = 0$ oder 180° ist, läßt sich aus der Gleichung 15 die Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten berechnen.

1) *Laplace, supplément au liv. X de la mée. cél. Oeuvres t. IV, p. 491.*

Die Versuche wurden an *Wasser* und *Terpenthinöl* in der Weise angestellt, daß in einen Glascylinder von 40^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Höhe etwas Wasser als Flüssigkeit 1 und auf dieses vorsichtig durch Herablaufen an der Wand des Glascylinders Terpenthinöl als Flüssigkeit 2 gegossen wurde. Da ein Ansteigen des capillaren Meniskus zu erwarten war, wurde die Höhe der Terpenthinölsäule bedeutend größer, als die der Wasserschicht gewählt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Wassersäule aufsteigen und schmolz das obere Ende der Röhre zu, so daß dieselbe fast ganz mit Wasser gefüllt war. Der Glasfaden wurde mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 300^{mm} Länge befestigt, der eine eingezätzte Millimetertheilung trug. Auf dem oberen Ende des Glasfadens wurde unterhalb des oberen Endes der Wassersäule mit dem Glasmesser ein Feilstrich gemacht, Spiegelglasstreifen und Capillarrohre in den Glascylinder getaucht, so daß der Feilstrich in Terpenthinöl, das untere offene Ende des Glasfadens in Wasser stand. Wurde jetzt die Spitze des Glasfadens an dem Feilstrich unter Terpenthinöl abgebrochen, so sank das Wasser in dem Capillarrohr, Terpenthinöl drang nach, und der nach oben concave Meniskus sank bis zu einer Höhe $h_{1,2}$ über der horizontalen Gränzschrift von Wasser und Terpenthinöl, die mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikalen Millimetertheilung abgelesen wurde. Das Glasrohr wurde an der Stelle, wo sich der capillare Meniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$ der Schnittfläche in der § 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular-Mikrometer gemessen.

Die unter No. 1 und 2 in Tabelle XIV aufgeführten Versuche wurden in der beschriebenen Weise angestellt; bei No. 3 war der Versuch in sofern verschieden, als das

Capillarrohr, nicht mit Wasser, sondern mit Terpenthinöl gefüllt, mit dem oberen Ende unter Terpenthinöl, mit dem unteren unter Wasser getaucht wurde. Beim Abbrechen des oberen Endes unter Terpenthinöl stieg dann das Wasser von unten in dem Capillarrohr in die Höhe, dessen Wände von Terpenthinöl benetzt waren. Der capillare Meniskus bewegte sich also bei Herstellung der Gleichgewichtslage in No. 3 aufwärts in einer mit Terpenthinöl benetzten Röhre, bei No. 1 und 2 abwärts in einer mit Wasser benetzten Röhre.

XIV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Terpenthinöl

$\sigma_1 = 1$

$\sigma_2 = 0,8867$

$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,05665$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	°
1	0,813	54,9	22,32	1,265	0
2	0,557	79,9	22,24	1,260	0
3	0,506	56,4	14,28	0,809	50 8'

Die Einrichtung vorstehender Tabelle erläutert sich von selbst. Die letzte Spalte enthält den Randwinkel ω_{12} , wie er aus den Zahlen der vorletzten Spalte mit dem durch Tropfen-Beobachtungen bekannten Werthe der Capillar-Constante (Tabelle X §. 10)

$\alpha_{12} = 1^{\text{mgr}}, 177$

sich ergibt. Für die Versuche No. 1 und 2 ist der Randwinkel $\omega_{12} = 0$ und die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen befriedigend. Bei No. 3 war der Randwinkel ein anderer und näherte sich der GröÙe $47^\circ 2'$, welche ich mit den Tropfen-Beobachtungen gefunden hatte.

Die Verschiedenheit des Randwinkels erklärt sich aus der Verschiedenheit der Flüssigkeitsschicht, die der capillare Meniskus bei seiner Bewegung zu verdrängen hatte, und hängt mit der schon oben (§. 14) erwähnten Verschiedenheit

zusammen, welche Theilchen derselben Flüssigkeit in der Nähe der Gränzfläche mit verschiedenen Substanzen zeigen.

17.

Aehnliche Versuche wurden mit *Schwefelkohlenstoff* als Flüssigkeit 1 und *Wasser* als Flüssigkeit 2 angestellt. In diesem Falle findet jedoch eine Depression des capillaren Meniskus statt, der seine convexe Seite nach oben, dem Wasser zuwendet. Die Dicke der Schwefelkohlenstoffschicht in dem weiten Glaszylinder ist also dem entsprechend größer, als die der darüber befindlichen Wasserschicht zu nehmen.

Das Capillarrohr war vor dem Untertanchen mit destillirtem Wasser gefüllt. Die Versuche ergaben folgende Resultate.

XV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Schwefelkohlenstoff — Wasser

$$\sigma_1 = 1,2687$$

$$\sigma_2 = 1$$

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,1343$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	□ mm	mgr	
1	2,652	—25	—33,14	4,451	180°
2	0,964	—66,6	—32,12	4,314	180
3	0,888	—68	—30,21	4,057	180
Mittel				4,274	

Der Mittelwerth der Zahlen der vorletzten Spalte stimmt mit der aus Tropfen Beobachtungen abgeleiteten Constanten (vergl. Tab. X §. 10) $\alpha_{12} = 4^{\text{mgr}},256$ sehr nahe überein. Der Randwinkel ω_{12} ist also bei den Versuchen in der Capillarröhre nahezu 180° gewesen, während er nach der früheren Methode durch Tropfen-Beobachtungen an einem Planglas 167° gefunden wurde.

Man kann diese Versuche, ebenso wie die des vorigen Paragraphen als eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen ansehen.

Beobachtet man die Steighöhe in vertikalen Capillarröhren, deren oberes Ende in *Olivenöl*, deren unteres in *Wasser* mündet, so findet man eine Depression oder eine Erhebung des capillaren Meniskus unter oder über die gemeinschaftliche ebene Gränzfläche beider Flüssigkeiten, je nachdem das Capillarrohr vor dem Untertauchen mit Olivenöl oder Wasser gefüllt war, je nachdem also die feste Röhrenwand mit Olivenöl oder Wasser benetzt war. Es scheint mir dieß Verhalten sehr bemerkenswerth, da es zeigt, wie eine von einem festen Körper adsorbirte Flüssigkeitsschicht sich nur schwer von demselben vertreiben läßt. Wasser, das mit der festen Wand erst in Berührung kommt, verhält sich anders als Wasser, das mit der festen Wand schon in Berührung ist; ebenso Olivenöl.

XVI.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Olivenöl

$$\sigma_1 = 1 \quad \sigma_2 = 0,9136 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,0432$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	
1	2,612	—18	—23,51	—1,015	118° 58'
2	2,304	34,1	39,29	1,697	35 57

Die letzte Spalte der vorstehenden Zusammenstellung enthält die Werthe des Randwinkels ω_{12} unter der Annahme berechnet, daß $\alpha_{12} = 2^{\text{m}57,096}$ ist, wie es durch Tropfen-Beobachtungen gefunden wurde.

Bei den Olivenöl-Tropfen, die unter ein mit Wasser benetztes Planglas gebracht wurden, habe ich oben (§. 10) den Randwinkel $\omega_{12} = 17^\circ$ gefunden, einen Werth, der bei der Unsicherheit der benutzten Methode von dem hier für den analogen Fall gefundenen $35^\circ 57'$ nicht grade auffallend abweicht.

IV.

Steighöhen in Capillarröhren von mehreren Flüssigkeiten übereinander.

19.

Eine vierte Methode Capillarerscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten zu beobachten besteht darin, daß man über eine Flüssigkeit u in einem Capillarrohr eine zweite Flüssigkeit o bringt, und die gemeinschaftliche Steighöhe beider Flüssigkeiten beobachtet.

Diese Methode ist, wie auch oben §. 2 erwähnt wurde, schon von Th. Young, Gay-Lussac und Bède benutzt worden.

Giebt man der oberen Flüssigkeitssäule im Capillarrohr die Länge h , und nennt h , die Erhebung des gemeinschaftlichen Meniskus über das horizontale ebene Niveau oder die freie Oberfläche der unteren Flüssigkeit u außerhalb des Capillarrohres, r , den Radius der Capillarröhre an der Stelle des Meniskus der freien (von Luft begrenzten) Oberfläche der oberen Flüssigkeit, r_{∞} denselben für den Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten innerhalb der Capillarröhre, und behält die früher gebrachte Bezeichnungsweise bei, so wird das über das horizontale Niveau der Flüssigkeit u gehobene Flüssigkeitsgewicht von den beiden Menisken getragen. Es ist dann nach Gleichung 1 §. 1

$$-\frac{2\alpha_o \cos \omega_o}{r_o} - \frac{2\alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty}}{r_{\infty}} + h_o \sigma_o + h_{\infty} \sigma_{\infty} = 0$$

$$\alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty} = \frac{1}{2} \frac{r_{\infty}}{r_o} [r_o (h_o \sigma_o + h_{\infty} \sigma_{\infty}) - 2\alpha_o \cos \omega_o] \quad 16.$$

Für den speciellen Fall $r_o = r_{\infty}$ wird diese Gleichung

$$\begin{aligned} \alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty} &= \frac{r_o (h_o \sigma_o + h_{\infty} \sigma_{\infty}) - 2\alpha_o \cos \omega_o}{2} \\ &= \frac{\Sigma r h \sigma - 2\alpha_o \cos \omega_o}{2} \quad 17. \end{aligned}$$

Man ersieht daraus, daß die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche bestimmt ist, sobald $\Sigma r h \sigma$ sowie α_o , die Capillar-Constante der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und die beiden Randwinkel ω_o und ω_{∞}

bekannt sind. Der erste ist in vielen Fällen $= 0^\circ$ oder wenigstens bekannt anzunehmen da die Grösse $\alpha \cos \omega$, aus der Steighöhe der Flüssigkeit o in Capillarröhren bestimmt ist (vergl. §. 4); ω_{12} ist aber nicht bekannt, und würde auch, wie wir später sehen werden, nur in wenigen Fällen $= 0^\circ$ oder 180° gesetzt werden können.

Im allgemeinen ist diese Methode daher zur Bestimmung der Capillar-Constanten gemeinschaftlicher Flüssigkeits-Oberflächen nicht zu empfehlen. Sie hat jedoch den Vorzug leichter Ausführbarkeit, erfordert geringe Flüssigkeitsmengen, und gestattet bald die Flüssigkeit 1 als obere und die Flüssigkeit 2 als untere Flüssigkeit zu nehmen, bald es umgekehrt zu machen, mag σ_1 gröfser oder kleiner als σ_2 seyn.

Ferner läfst sich mit Hülfe dieser Methode sofort übersehen, dafs die Capillar-Constante α , der unteren Flüssigkeit, auf die es nach der Theorie von Poisson¹⁾ allein ankommen soll, gar keinen Einfluss hat, und dafs $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ und $\alpha \cos \omega$, das von der Capillarität getragene Flüssigkeitsgewicht allein bestimmen.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dafs h , sehr klein seyn kann, sobald es $> 2l$, als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist. Die Gleichung 17 gilt dann in aller Strenge, da die freie Oberfläche der Flüssigkeit o und die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u sich dann nahe an derselben Stelle der Capillarröhre befinden. Es wird dann $h = 0$

$$\alpha_{12} \cos \omega_{12} + \alpha \cos \omega = r \cdot h \cdot \frac{\sigma}{2} \quad . \quad . \quad 18.$$

Für den Fall $\omega_{12} = \omega$, würde die Erscheinung, wie bei dem Ansteigen einer Flüssigkeit in einer Capillarröhre seyn, sobald man die Capillar-Constante α der einen Flüssigkeit durch

$$\alpha_{12} + \alpha = \alpha$$

ersetzte. Eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht 2 auf einem Meniskus kann also die Steighöhe einer Flüssigkeit 1 sehr modificiren und verkleinern, sobald

$$\alpha_{12} + \alpha_2 < \alpha_1.$$

1) *Poisson, nouvelle théorie de l'action capillaire*, p. 142. 1831.

Bringt man Oel auf Wasser, so ist nach der Tabelle X §. 10

$$\alpha_1 = 8^{\text{mm}}, 253 \quad \alpha_{1,2} + \alpha_2 = 5^{\text{mm}}, 856;$$

es muß also ein starkes Sinken der Flüssigkeit in der Capillarröhre beim Aufbringen des Oels stattfinden, wie in der That Thom. Young¹⁾ zuerst beobachtet hat.

20.

Ich stellte die Versuche in ähnlicher Weise wie die §. 4 und §. 16 beschriebenen an. Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Flüssigkeitssäule der Flüssigkeit *o* aufsteigen, etwas höher als h_1 werden sollte. Mit dem oberen zugeschmolzenen Ende wurde die Capillarröhre durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 100^{mm} bis 200^{mm} Länge befestigt, der eine eingezätzte Millimetertheilung trug. Der die Capillarröhre bildende Glasfaden wurde an seinem unteren Ende mit dem Glasmesser eingeritzt und abgebrochen, so dafs die untere Oeffnung mit dem Nullpunkt der Millimetertheilung zusammenfiel und man schon an der uneingetauchten Röhre die Höhe h_1 bestimmen konnte. Diese Vorsicht war in den Fällen nöthig, wo sich der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten *o* und *u* durch optische Methoden nicht mehr wahrnehmen liefs.

Wurde nun das untere Ende des Glasfadens mit der Millimetertheilung in die Flüssigkeit *u* getaucht, ohne dafs die Kautschuckringe mit der Flüssigkeit in Berührung kamen, und die obere zugeschmolzene Spitze der Capillarröhre abgebrochen, so stieg die Flüssigkeit *o* in der Röhre in die Höhe, die Flüssigkeit *u* folgte nach und man konnte h_1 und h_2 mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikal gestellten Millimeterscale ablesen.

1) *Young works I*, p. 463. 1855. *Encycl. Britt. Cohesion Sect. II*, 1816.

Der Glasfaden wurde darauf an der Stelle des oberen Meniskus durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$, der Schnittfläche in der §. 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular Mikrometer bestimmt. Auf die Bestimmung des Durchmessers $2r_{\infty}$ habe ich bei den vorliegenden Versuchen verzichtet, da andere Fehlerquellen, wie die verschiedene Weite der Capillarröhren, besonders die Veränderlichkeit des Randwinkels ω_{∞} bei diesen Versuchen einen viel größeren Einfluss haben, und es mir hauptsächlich darauf ankam, die Abhängigkeit der gemeinschaftlichen mittleren Steighöhe von der Capillar-Constante α , der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit nachzuweisen.

Aus demselben Grunde ist auch an den beobachteten Größen h_1 und h_2 , die sich immer auf die Kuppe der Menisken beziehen, die Correction $\frac{r}{3}$ oder eine ähnliche entsprechende Correction fortgelassen worden. Bei der Berechnung der Constanten $\alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty}$ nach Gleichung 16 wurden für $\alpha \cos \omega$, die Größen der Capillar-Constante α , benutzt, wie ich sie Tab. II §. 4 aus Steighöhen in Capillarröhren gefunden hatte.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Beobachtungen an *Schwefelkohlenstoff* und *Wasser*. In der ersten Versuchsreihe war das specifisch leichtere Wasser oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche wandte seine convexe Seite nach oben; in der zweiten Versuchsreihe war der specifisch schwerere Schwefelkohlenstoff oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche hatte seine concave Seite nach oben gekehrt. In der ersten Versuchsreihe stieg der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche an einer mit Wasser benetzten, in der zweiten Versuchsreihe an einer mit Schwefelkohlenstoff benetzten Röhrenwand in die Höhe.

XVII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser oben — Schwefelkohlenstoff unten

$\sigma_w = 1$

$\sigma_s = 1,2687$

$2\alpha_w = 14^{\circ} 47'$

$\alpha_{ws} = 4^{\circ} 25,256'$

No.	$2r_w$	h_w	h_s	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ws} \cos \omega_{ws}$	θ_{ws}
1	0,316	0,6	62,4	12,62	-0,92	77° 21'
2	0,306	1,4	43,4	8,62	-2,92	46 35
3	0,268	7,2	35,2	6,95	-3,76	27 56
4	0,259	22,8	31,8	8,17	-3,15	42 15
5	0,276	34,9	21,1	8,50	-2,99	45 28
6	0,093	130,3	35,2	7,27	-3,60	32 14

Schwefelkohlenstoff oben — Wasser unten

$\sigma_w = 1,2687$

$\sigma_s = 1$

$2\alpha_w = 6^{\circ} 57,65'$

$\alpha_{ws} = 4^{\circ} 25,256'$

No.	$2r_w$	h_w	h_s	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ws} \cos \omega_{ws}$	θ_{ws}
1	0,325	1,8	86,2	14,37	3,84	25° 33'
2	0,435	2,0	55,5	12,63	2,97	45 44
3	0,325	21,0	64,9	14,87	4,09	16 4
4	0,247	63,8	4,4	15,42	4,86	0

Die mit $\alpha_{ws} \cos \omega_{ws}$ überschriebene Spalte zeigt, daß nur bei den Versuchen 3 und 4 der zweiten Versuchsreihe der Randwinkel ω_{ws} sehr klein oder 0° gewesen ist, wenn man für α_{ws} den durch Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) gefundenen Werth $4^{\circ} 25,256'$ zu Grunde legt. Da die Flüssigkeiten sich im Laufe der Zeit mischen, und der Randwinkel ω_{ws} sich mit der Zeit ändert, wie schon aus Beobachtungen an flachen Tropfen hervorging, so kann der verschiedene Werth des Randwinkels ω_{ws} bei den verschiedenen Versuchen grade nicht auffallen, zumal hier ebenso, wie bei den Versuchen des Abschnitts III (§. 16 bis 18), die Reibung der Flüssigkeit und des capillaren Meniskus in der Capillarröhre die Höhe h_w bis zu der die untere Flüssigkeit sich über das allgemeine Niveau erhebt, wesentlich beeinflussen und zu klein ausfallen lassen können.

Die Form des Meniskus und des Randwinkels ω_{ws} der

gemeinschaftlichen capillaren Oberfläche schien mir auch von der Geschwindigkeit abzuhängen, mit welcher die Flüssigkeiten in der Capillarröhre aufsteigen. Diese Geschwindigkeit ist aber auch von der Länge und Weite des untergetauchten und des mit Luft gefüllten Theiles der Capillarröhre abhängig.

Ein Verschieben der Capillarröhre in den Kautschuckringen brachte die Menisken an andere Stellen der Röhrenwandung, hatte aber auf die Gröfse von h_u keinen merklichen Einfluss.

21.

Eine Reihe ähnlicher Versuche wurde an *Wasser* und *Olivenöl*, *Terpenthinöl* oder *Steinöl* angestellt, welche Flüssigkeiten alle kleinere Capillar-Constanten und kleineres specifisches Gewicht als Wasser haben.

Der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche kehrte die concave Seite nach oben, wenn das leichtere Oel, die convexe Seite nach oben, wenn das schwerere Wasser die obere Flüssigkeit bildete.

Ueber den einzelnen Versuchsreihen ist der Werth α_{ou} , den Beobachtungen an flachen Tropfen (Tab. X §. 10) für die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u ergeben hatten, und mit welchem der in der letzten Spalte aufgeführte Randwinkel $\theta_{ou} = 180^\circ - \omega_{ou}$ aus den Zahlen der vorletzten Spalte abgeleitet wurde, angegeben.

XVIII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander

Steinöl oben — Wasser unten

$$\sigma_o = 0,7977$$

$$2\alpha_o = 5^{\text{mgr}}, 132$$

$$\sigma_u = 1$$

$$\alpha_{ou} = 3^{\text{mgr}}, 834$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	ω_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,245	6,9	69,2	9,158	2,013	58° 31'
2	0,208	14,5	45,2	5,914	0,391	84° 9'
3	0,227	15,5	39,5	5,887	0,377	84° 21'

Wasser oben — Steinöl unten.

$$\sigma_s = 1 \quad \sigma_u = 0,7977$$

$$2\alpha_s = 14^{\circ}57,47 \quad \alpha_u = 3^{\circ}57,884$$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_u \cos \theta_u$	θ_u
1	0,524	16,8	46,8	14,06	-0,205	86° 56'
2	0,230	34,5	76,3	10,98	-1,745	62° 56'
3	0,174	71,7	78,3	11,66	-1,405	68° 31'

Terpenthinöl oben — Wasser unten.

$$\sigma_s = 0,8867 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_s = 5^{\circ}57,580 \quad \alpha_u = 1^{\circ}57,177$$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_u \cos \theta_u$	θ_u
1	0,400	0,5	33,9	6,835	0,661	55° 47'
2	0,495	3,8	25,9	7,249	0,860	46° 55'
3	0,335	5,3	36,9	6,968	0,719	52° 21'

Wasser oben — Terpenthinöl unten.

$$\sigma_s = 1 \quad \sigma_u = 0,8867$$

$$2\alpha_s = 14^{\circ}57,47 \quad \alpha_u = 1^{\circ}57,177$$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_u \cos \theta_u$	θ_u
1	0,669	0	18,6	5,52	-4,475	
2	0,529	1,1	38,6	9,06	-2,705	
3	0,529	2,3	35,6	8,96	-2,755	
4	0,586	5,2	36,9	11,11	-1,68	0°
5	0,339	10,7	66,8	11,84	-1,31	0°
6	0,677	11,8	27,1	12,18	-1,17	0°
7	0,744	15,7	18,9	12,07	-1,20	0°
8	0,357	17,4	62,5	12,98	-0,74	51° 3'

Olivendöl oben — Wasser unten.

$$\sigma_s = 0,9186 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_s = 6^{\circ}57,542 \quad \alpha_u = 2^{\circ}57,096$$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_u \cos \theta_u$	θ_u
1	0,416	7,8	23,8	6,22	-0,15	85° 38'
2	0,451	8,1	18,8	5,21	-0,32	81° 20'

Wasser oben — Olivenöl unten.

$$\sigma' = 1 \quad \sigma_v = 0,9136$$

$$2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47 \quad \alpha_{ov} = 2^{\text{mgr}},096$$

No.	$2r_o$	h_o	h_v	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ov} \cos \omega_{ov}$	ϑ_{ov}
	mm	mm	mm	mgr		
1	0,444	9,4	56	13,44	—0,51	75° 46'
2	0,301	23,4	74,6	13,79	—0,34	80 40
3	0,268	28,4	86,3	14,38	—0,05	77 36

Alkohol oben — Olivenöl unten

$$\sigma_o = 0,7906 \quad \sigma_v = 0,9136$$

$$2\alpha_o = 4^{\text{mgr}},476 \quad \alpha_{ov} = 0^{\text{mgr}},226$$

No.	$2r_o$	h_o	h_v	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ov} \cos \omega_{ov}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,363	10	18,1	4,436	—0,020
2	0 330	15	16,2	4,395	—0,040

Olivenöl oben — Alkohol unten

$$\sigma_o = 0,9136 \quad \sigma_v = 0,7906$$

$$2\alpha_o = 6^{\text{mgr}},341 \quad \alpha_{ov} = 0^{\text{mgr}},226$$

No.	$2r_o$	h_o	h_v	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ov} \cos \omega_{ov}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,582	10	13,5	5,77	—0,28
2	0,346	15	27,9	6,19	—0,07

Die Beobachtungen zeigen wieder, daß der Randwinkel ω_{ov} bei den verschiedenen Versuchen nicht constant gewesen ist, mit Ausnahme der Versuchsreihe: Wasser oben — Terpenthinöl unten, wo für No. 4 bis 7 ein Werth α_{ov} gefunden wird, der mit der früheren Bestimmung aus Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) nahe übereinstimmt, wenn man den Randwinkel $\omega_{ov} = 180^\circ$ setzt. Für die Messungen No. 1 bis 3 derselben Reihe erklärt sich der zu kleine Werth von $\Sigma r h \sigma$ oder $\alpha_{ov} \cos \omega_{ov}$ aus der sehr dünnen Wasserschicht, die das Terpenthinöl bedeckt. Das am capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche vom Wasser aufgelöste Terpenthinöl stieg als specifisch leichter in der Wassersäule in die Höhe, verbreitete sich hier (vgl. §. 26) und verunreinigte den oberen Meniskus der freien Wasseroberfläche, der dann nicht mehr die Constante für

Wasser, sondern eines Gemisches von Wasser und Terpenthinöl besafs. Für die Beobachtung No. 1 war das Wasser über der Terpenthinölsäule mit etwas Fließpapier fortgetupft worden.

Bei der Versuchsreihe Olivenöl oben — Wasser unten war die gemeinschaftliche Oberfläche entschieden nach oben concav, während im Widerspruch hiermit $\omega_{..} >$ als 90° aus den beobachteten Steighöhen folgen würde. Der Grund also, daß ein zu kleiner Werth von $h_{..}$ beobachtet wurde, muß wohl in der Reibung der Flüssigkeiten gegen die Röhrenwandung gesucht werden, die das Zustandekommen der Gleichgewichtslage sehr beträchtlich verzögerte.

Dasselbe würde von den am Schluß der Tabelle XVIII aufgeführten Versuchen mit Alkohol und Olivenöl gelten, wo wegen der Kleinheit von $\alpha_{..}$ die Schwankungen vielleicht noch auffallender sind.

22.

Ich habe ferner noch einige Versuchsreihen bei einigen in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten angestellt, bei denen also $\alpha_{..} = 0$ zu setzen ist, und das über das allgemeine Niveau der unteren Flüssigkeit gehobene Flüssigkeitsgewicht nur von dem Meniskus der freien Oberfläche oder der Constante α , abhängt.

XIX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Terpenthinöl oben — Olivenöl unten

$$\sigma = 0,8867$$

$$\sigma_{..} = 0,9136$$

$$2\alpha = 5^{\text{mgr}}, 530$$

$$\alpha_{..} = 0$$

No.	$2r.$	$h.$	$h_{..}$	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,549	10	12,6	5,602
2	0,585	15	6	5,495
3	0,222	20	34	5,405
Mittel				5,501

Olivenöl oben — Terpenthinöl unten

$\sigma_s = 0,9136$

$\sigma_u = 0,8867$

$2\alpha_s = 6,542$

$\alpha_{su} = 0$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,610	10	10	5,489
2	0,316	15	24,3	5,574
3	0,171	20	50,8	5,420
Mittel				5,494

Alkohol oben — Wasser unten

$\sigma_s = 0,7906$

$\sigma_u = 1$

$2\alpha_s = 4,476$

$\alpha_{su} = 0$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,509	10	11,4	4,915*
2	0,396	5	49,5	10,59*
3	0,801	20	13,6	4,421
4	0,200	20	29,1	4,489
Mittel				4,455

Wasser oben — Alkohol unten

$\sigma_s = 1$

$\sigma_u = 0,7906$

$2\alpha_s = 14,47$

$\alpha_{su} = 0$

No.	$2r_s$	h_s	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,719	20	32,7	7,656
2	0,680	15	2,3	5,719
3	0,585	15	3,6	5,218
4	0,331	10	81,4	12,31
5	0,179	15	150	11,94
6	0,158	20	198	13,96

In der That zeigen die im Vorhergehenden zusammengestellten Versuche für $\Sigma r h \sigma$ mit wenigen Ausnahmen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, einen Werth, der mit dem aus Steighöhen in Capillarröhren (§. 4) abgeleiteten Werth der Constante $2\alpha_s$ sehr nahe übereinstimmt, wie dies aus Gleichung 16 folgt, sobald man darin $\alpha_{su} = 0$ setzt.

Bei der Versuchsreihe »Olivenöl oben — Terpenthinöl unten« beobachtete ich nach dem Abbrechen der oberen zu-

geschmolzenen Spitze des Capillarrohres eine Zeit lang gar keine Bewegung; dann trat plötzlich eine Bewegung ein, und zwar bewegte sich die Flüssigkeit etwa so schnell, als ob Terpenthinöl allein in dem Capillarrohr aufgestiegen wäre. Das Terpenthinöl verdrängte nämlich das Olivenöl von der Glaswand, und sobald es den Meniskus des Olivenöls bedeckt hatte, nahm es die Olivenölsäule mit empor. Es wird diese Anschauung dadurch bestätigt, daß $\Sigma r h \sigma$ in diesem Falle bedeutend kleiner als 2α , für Olivenöl gefunden wird, dagegen mit 2α , für Terpenthinöl so nahe übereinstimmt, wie man es bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist das Mittel nur aus den letzten beiden Versuchen genommen, da für No. 1 und 2 bei der geringen Höhe h , das längs der Röhrenwand diffundirende Wasser den Wassergehalt des Alkohols und somit auch 2α , vergrößert hatte.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist bei allen Versuchen der obere Wassermeniskus durch schnelle Diffusion oder Auflösung des specifisch leichteren Alkohols und Aufsteigen in der specifisch schwereren Wassersäule verunreinigt worden, und hat naturgemäfs dann eine kleinere Capillar-Constante besessen, als $2\alpha = 14^{\text{m}}5^{\text{s}}47$ für Wasser. Je nach der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher diese Verunreinigung vor sich gegangen, sind auch die Zahlen der Spalte $\Sigma r h \sigma$ verschieden grofs ausgefallen; am gröfsten in den letzten Versuchen der ganzen Reihe, wo eine kleine Luftblase zwischen der Wasser- und Alkoholsäule die Diffusions- oder Verbreitungsgeschwindigkeit des Alkohols im Wasser verzögert hatte.

23.

Aehnliche Resultate wie die hier beschriebenen Versuche, haben die in ähnlicher Weise angestellten Versuche von Bède¹⁾ ergeben, die ich mit den in diesem Aufsatz gebrauchten Bezeichnungen hier folgen lasse. Ueber jeder Versuchsreihe stehen die von Bède bestimmten Capillar-

1) *Mém. cour. Brux.* XXX, p. 187. 1860.

Constanten der freien Oberfläche der von ihm benutzten Flüssigkeiten.

XX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Steinöl oben — Wasser unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,791 & \sigma_u = 1 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},220 & 2\alpha_u = 15^{\text{mgr}},068 \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \theta_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	6,397	0,588
2	0,613	6,681	0,730
3	0,343	6,810	0,795
4	0,204	6,976	0,878
5	0,160	6,831	0,805
Mittel			0,7595

Steinöl oben — Schwefelsäure unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,791 & \sigma_u = 1,831 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},220 & 2\alpha_u = 11^{\text{mgr}},542 \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \theta_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	2,483	—1,368
2	0,613	2,820	—1,200
3	0,343	2,641	—1,289
4	0,204	3,080	—1,070
5	0,160	2,800	—1,210
6	0,094	3,149	—1,035
Mittel			—1,195

Wasser oben — Chloroform unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 1 & \sigma_u = 1,497 \\ 2\alpha_o = 15^{\text{mgr}},068 & (2\alpha_u = 5^{\text{mgr}},724) \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \theta_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,343	10,15	—2,459
2	0,094	5,57	—4,746
Mittel			—3,652

Analog den Resultaten meiner Versuche (§. 21) wandte auch bei den von Bède angestellten der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Wasser seine

concave Seite, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Schwefelsäure oder Wasser und Chloroform seine convexe Seite der oben befindlichen specifisch leichteren Flüssigkeit zu.

Bei der Unkenntniß des Randwinkels ω_{∞} läßt sich aus diesen Versuchen der Werth der Capillar-Constante α_{∞} nicht ableiten, da er (Chloroform-Wasser vielleicht ausgenommen) zwischen 0° und 180° gelegen haben muß.

Gay-Lussac ¹⁾ beobachtete die Depression von Quecksilber in einer mit Wasser oder wässrigem Alkohol benetzten Röhre, und fand folgende Resultate, die mit den nach Gleichung 17 §. 19 berechneten Werthen von $\alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty}$ im Folgenden zusammengestellt sind. Die darin angegebenen Werthe von α , sind nach den Messungen von Gay-Lussac ²⁾ berechnet.

XXI.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser — Quecksilber

$$\begin{array}{ll} \sigma_s = 1 & \sigma_{\infty} = 13,6 \\ 2\alpha_s = 15^{\text{mgr}}, 13 & (\alpha_{\infty} = 42^{\text{mgr}}, 58) \end{array}$$

$2r$	h_s	h_{∞}	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty}$	θ_{∞}
mm 0,6472	mm 7,730	mm -7,415	mgr -60,23	mgr -37,68	$27^{\circ} 15'$

Alkohol — Quecksilber

$$\begin{array}{ll} \sigma_s = 0,8197 & \sigma_{\infty} = 13,6 \\ 2\alpha_s = 4^{\text{mgr}}, 984 & (\alpha_{\infty} = 40^{\text{mgr}}, 71) \end{array}$$

No.	h_s	h_{∞}	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{\infty} \cos \omega_{\infty}$	θ_{∞}
mm 0,6472	mm 7,473	mm -8,026	mgr -66,65	mgr -35,81	$28^{\circ} 36'$

Man sieht, daß diese Zahlen mit den aus Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen abgeleiteten Bestimmungen (Tab. X §. 10) gut übereinstimmen. Der Randwinkel ω_{∞}

1) *Laplace, méc. cél. t. IV, p. 496* *Poisson, nouv. théor. p. 147.*

2) *Poisson, nouv. théor. p. 113.* *Laplace, méc. cél. t. IV, p. 524.*

ist aber auch für Quecksilber-Alkohol bei den Gay-Lussac'schen Versuchen nicht $= 180^\circ$ zu setzen.

Berlin im August 1869.

V.

Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten.

24.

Schneiden sich die drei gemeinschaftlichen Oberflächen dreier Flüssigkeiten in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie drei Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillar-Constanten oder Oberflächenspannungen der drei capillaren Oberflächen, und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist

$$\frac{\alpha_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin \theta_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin \theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

In dieser Gleichung bezeichnen $\theta_3, \theta_2, \theta_1$ die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberfläche, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte α_{12}, α_{23} und α_{31} zusammenfällt, mit einander einschließen. α_{12} ist die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 etc.

Ein linsenförmiger Wassertropfen auf einer Quecksilberfläche, über der sich Luft oder Oel befindet, würde den angegebenen Voraussetzungen entsprechen. Das Quecksilber mag die Flüssigkeit 1, das Wasser die Flüssigkeit 2, Luft oder Oel die Flüssigkeit 3 repräsentiren. $\theta_3, \theta_2, \theta_1$ sind die Winkel, welche die im Punkte P zusammenstossenden keilförmigen Stücke der drei Flüssigkeiten in der Schneide des Keiles besitzen, wie aus Fig. 1 Taf. I zu ersehen ist.

Die Winkel $\theta_3, \theta_2, \theta_1$ kann man in der Gleichung 1 durch ihre Supplementwinkel $\omega_3, \omega_2, \omega_1$ ersetzen; diese sind dann die Winkel eines Dreiecks, dessen drei Seiten beziehlich $= \alpha_{12}, \alpha_{31}$ und α_{23} gemacht sind, oder dessen Seiten parallel den drei Meridianelementen der Fig. 1 Taf. I liegen, wie die Fig. 2 Taf. I zeigt.

Construirt man also ein Dreieck, dessen drei Seiten proportional den Capillar-Constanten (Oberflächen-Spannungen) der gemeinschaftlichen Oberflächen dreier in einem Punkte zusammentreffender Flüssigkeiten sind, so geben die Außenwinkel dieses Dreiecks die Randwinkel der drei betreffenden Flüssigkeiten für diesen Punkt¹⁾.

Daraus folgt unmittelbar, daß die Randwinkel längs der krummen Schnittlinie der drei Flüssigkeiten innerhalb jeder einzelnen Flüssigkeit constant seyn müssen, da die Größen α nur von der Natur der sich berührenden Flüssigkeiten abhängen und innerhalb derselben Flüssigkeits-Oberfläche constant sind.

Die Schnittcurve der drei Oberflächen muß ein Kreis seyn. In der That zeigt der Versuch sofort die Richtigkeit dieser letzten beiden Schlüsse, sobald man Wasser auf eine gewöhnliche horizontale Quecksilberfläche bringt, wo das Wasser einen linsenförmigen Tropfen oder eine dünne Schicht mit kreisförmiger Oeffnung auf dem Quecksilber bildet. (Vergl. unten §. 27.)

Sind von den Capillar-Constanten α_{12} , α_{31} , α_{23} und den Randwinkeln θ_3 , θ_2 , θ_1 drei Größen unbekannt, so lassen sich die übrigen drei aus denselben berechnen, und zwar mit denselben Methoden, mit denen man die Seiten und Winkel eines Dreiecks aus drei gegebenen Stücken berechnet.

Für den Fall, daß man nur zwei Flüssigkeiten zusammenbringt, z. B. Wasser auf Quecksilber in Luft legt, würde $\alpha_{31} = \alpha_1$, $\alpha_{23} = \alpha_2$ werden, oder α_{31}^f und α_{23} die Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 bedeuten.

25.

Mit den im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes durch den Versuch bestimmten Größen der Capillar-Constanten werden sich also die Randwinkel berechnen lassen aus der Gleichung

1) Dieser Satz ist meines Wissens zuerst von Neumann ausgesprochen worden.

$$\alpha_{12}^2 = \alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - 2\alpha_{31}\alpha_{23}\cos\omega_3$$

$$-\cos\theta_3 = \cos\omega_3 = \frac{\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2}{2\alpha_{31}\alpha_{23}} \quad . \quad . \quad 2.$$

Für ω_2 und ω_1 lassen sich natürlich analoge Gleichungen aufstellen.

Der Winkel θ_3 wird unmöglich, d. h. eine Ausbreitung der Flüssigkeit 2 über die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 3 findet statt, sobald $\cos\omega_3 \geq 1$

$$\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2 \geq 2\alpha_{31}\alpha_{23}$$

$$(\alpha_{31} - \alpha_{23})^2 \geq \alpha_{12}^2$$

$$\pm(\alpha_{31} - \alpha_{23}) \geq \alpha_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Eine Flüssigkeit 2 auf die freie, d. h. von Luft begränzte, Oberfläche einer Flüssigkeit 1 gebracht, breitet sich aus, sobald

$$\alpha_{12} \leq (\alpha_1 - \alpha_2) \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

d. h. sobald die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gleich oder kleiner als die Differenz der Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 oder als der von Poisson theoretisch gefundene Werth der Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ist.

Uebrigens ergibt sich dieser Satz, sobald es nicht darauf ankommt den Randwinkel ω_3 zu bestimmen, einfach durch die Bemerkung, daß die Differenz zweier Dreieckseiten stets kleiner als die dritte Seite seyn muß.

Als Flüssigkeit 1 ist stets die Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante zu wählen, da die Theilchen zusammenbleiben werden, deren gegenseitige Anziehung die größere ist, oder die Theilchen derjenigen Flüssigkeit, die die größere (von der gegenseitigen Anziehung abhängige) Capillar-Constante besitzen.

Das Vorzeichen der Gleichung 3 ist stets so zu wählen, daß die linke Seite eine positive GröÙe wird, da eine Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung einer Flüssigkeit eine wesentlich positive GröÙe ist.

Es mag hier gleichzeitig daran erinnert werden, daß die

ganze Theorie der Capillarität sich aus dem Princip herleiten läßt, daß die Flüssigkeits-Oberfläche ein Minimum wird. Es scheint, daß beim Zusammenbringen mehrerer Flüssigkeiten dieselben sich so anordnen, daß die Summe sämtlicher Oberflächen-Spannungen möglichst klein wird.

Verdrängt eine Flüssigkeit 2 die Flüssigkeit n von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und n , so kann man wieder die Flüssigkeit 2 durch eine Flüssigkeit 3 von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und n verdrängen etc. Die Bedingungen dafür sind nach Gleichung 3

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{2n}$$

$$\alpha_{2n} > \alpha_{23} + \alpha_{3n}$$

$$\dots$$

oder diese Gleichungen addirt

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{23} + \dots + \alpha_{n-1n} \quad \dots \quad 5.$$

Für ein Gas oder den luftverdünnten Raum als Flüssigkeit n würde in dieser Gleichung der untere Index n fortzulassen seyn, und α_1 und α_{n-1} die Capillar-Constante der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und $n - 1$ bedeuten.

Die verschiedenen gemeinschaftlichen Oberflächen folgen dann auf einander in derselben Reihenfolge, wie wenn sie nach der GröÙe ihrer Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung geordnet wären. Die Dicke der einzelnen Flüssigkeitsschichten darf jedoch nicht 0 werden, und muß, falls die GröÙen α die gewöhnliche Bedeutung haben sollen $> 2l$ oder größer als der doppelte Radius der Wirkungssphäre seyn.

Ist die Dicke der Flüssigkeiten 2, 3 .. $n - 1$ sehr klein, wie z. B. bei den Versuchen des Abschnittes II, so ist die Summe der einzelnen Oberflächen-Spannungen gleich der Gesamt-Spannung der übereinander gelagerten Oberflächen und stets kleiner als die Spannung der ursprünglichen (freien oder mit der Flüssigkeit n gränzenden) Oberfläche der Flüssigkeit 1.

26.

Die beste Methode, die Verbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der Oberfläche einer anderen Flüssigkeit 1 zu beob-

achten, besteht darin, daß man an Tropfen oder Blasen die mit der Ausbreitung verbundene Gestaltsveränderung beobachtet.

Nach dem im vorhergehenden Paragraphen Gesagten muß im Falle der Ausbreitung der flache Tropfen niedriger werden, oder genauer gesagt, die Größe $K - k$ muß abnehmen. Die ganze Tropfenhöhe K wird ebenfalls abnehmen, sobald der Randwinkel θ sich nicht merklich ändert.

Die im Abschnitt II (§. 11 bis 14) beschriebenen Versuche zeigen in der That diese Abnahme.

Aus der in §. 10 Tab. X gegebenen Uebersicht geht hervor, daß die Poisson'sche Relation für Quecksilber oder Wasser und eine Reihe von Flüssigkeiten nicht erfüllt ist. Es ist also mit der Theorie in Uebereinstimmung und hätte sich aus derselben vorhersagen lassen, daß Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl sich auf flachen Luftblasen in Wasser ausbreiten, wie ich es in §. 12, oder daß sich Wasser, Olivenöl und Terpenthinöl auf flachen Quecksilbertropfen in Luft ausbreiten, wie ich es in §. 13 nachgewiesen habe.

Ebenso breitete sich absoluter Alkohol auf einer flachen Luftblase in Olivenöl aus (§. 12), da auch für Alkohol und Olivenöl die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche $0^{\text{m}5},226 = \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2 = 3^{\text{m}5},760 - 2^{\text{m}5},599 = 1^{\text{m}5},161$ ist.

Der kleinste Werth der Capillar-Constante α_{12} ist 0. In diesem Falle sind die beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar und die Gleichung 3 ist stets erfüllt; die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante α_2 , breitet sich auf der Flüssigkeit 1 mit größerer Capillar-Constante α_1 aus.

In der That ist §. 14 gezeigt worden, daß sich Terpenthinöl auf der Oberfläche von flachen Olivenöl-Tropfen in Wasser, oder flachen Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser ausbreitet.

Flache Wassertropfen in Olivenöl lassen sich erhalten, wenn man dieselben auf einer Quecksilberschicht ruhen läßt,

über welche das Olivenöl gegossen ist. $K - k$ ist an diesen Tropfen dasselbe, wie bei flachen Olivenölblasen in Wasser (§. 7); es wird kleiner, sobald man Alkohol an die Gränze von Oel und Wasser bringt, ein Beweis, daß sich der Alkohol auf dieser Gränzfläche ausbreitet, wie es aus den Zahlen der Tabelle X. §. 10 mit Hülfe der Theorie vorherzusagen war.

Ebenso breiteten sich, wie früher (§. 14) gezeigt wurde, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl (Flüssigkeit 2) auf flachen Quecksilbertropfen (der Flüssigkeit 1) in Wasser (Flüssigkeit 3) aus, da α_{12} für diese Flüssigkeiten nach Tabelle X §. 10 beziehlich $34^{\text{m}57},19$, $25^{\text{m}57},54$ oder $28^{\text{m}57},94$ kleiner als $\alpha_{13} - \alpha_{23}$, d. h. kleiner als $40^{\text{m}57},48$, $41^{\text{m}57},40$ oder $38^{\text{m}57},75$ ist.

Auch bei geschmolzenen Körpern läßt sich diese Ausbreitung beobachten.

Für geschmolzene Metalle ist, wenn dieselben sich in jedem Verhältniß legiren, ebenfalls $\alpha_{12} = 0$.

Bringt man zu einem flachen auf Kohle geschmolzenen Tropfen von Gold oder Silber mit den Capillar-Constanten ¹⁾ $131^{\text{m}57},5$ resp. $79^{\text{m}57},75$ eine Spur Blei ²⁾, dessen Capillar-Constante $45^{\text{m}57},66$ bei 330° und bei 1200° oder 1000° also noch beträchtlich kleiner ist, so sieht man augenblicklich die Tropfenhöhe und $K - k$ beträchtlich abnehmen, wie es die Theorie vorhersehen läßt. Das geschmolzene Blei mit kleinerer Capillar-Constante überzieht sofort den ganzen Tropfen, und die Oberflächenspannung wird bedeutend kleiner, wie vorher.

Die GröÙe $K - k$, welche bei reinem Gold und Silber $4^{\text{m}57}$ beträgt, nimmt dabei um $1^{\text{m}57}$ und mehr ab. Möglicher Weise findet auch eine oberflächliche Oxydation des Bleiüberzuges statt, obwohl die Tropfen-Oberfläche metallisches Aussehen behält.

Flache Kupfertropfen mit einer ganz dünnen Oxydschicht bekleidet sind viel niedriger als solche mit reiner Oberfläche,

1) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 148. 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 642. 1869.

weil das die Oberfläche bedeckende Kupferoxyd eine viel kleinere Capillar-Constante wie Kupfer hat. Dabei ist α_{12} für die Gränze von Kupfer und Kupferoxyd $= 0$ angenommen, da nach Versuchen von Matthiessen ¹⁾ das Oxyd in dem Metalle sich aufzulösen scheint.

Die Schicht, welche schon diese Gestaltsveränderung der Tropfen hervorruft, ist so außerordentlich dünn, daß sie sich anderen Beobachtungs-Methoden, Spectral-Analyse vielleicht ausgenommen, vollkommen entzieht ²⁾.

Wird die auf die Oberfläche einer Flüssigkeit aufgebrachte Substanz sehr schnell von derselben aufgelöst, so kann begreiflicher Weise die Gestaltsveränderung der capillaren Oberfläche ausbleiben. Dieß ist z. B. der Fall, wenn man Terpenthinöl auf flache Schwefelkohlenstoff-tropfen in Wasser bringt (vergl. §. 14).

Kleine Mengen Zinn, Kupfer oder Silber auf flache Tropfen von geschmolzenem Gold, oder Zinn auf flache Tropfen von geschmolzenem Silber gebracht, änderten die Gestalt dieser Tropfen nicht merklich.

Die aufgebrachten Metalle scheinen also schneller als das Blei von geschmolzenem Gold und Silber aufgelöst zu werden. Vielleicht habe ich auch eine vorhandene geringe Gestaltsveränderung der Tropfen übersehen, da ich diese Versuche aus Mangel an reiner Substanz an verhältnißmäßig kleinen Tropfen anstellen mußte.

27.

Aus der Größe der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche des Quecksilbers und der im ersten Abschnitt (Tab. X §. 10) aufgeführten Flüssigkeiten ergibt sich, daß stets $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist, daß also nach Gleichung 3 §. 25 alle in jener Tabelle aufgeführten Flüssigkeiten, speciell also auch Wasser und eine wäßrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron sich auf einer freien Quecksilber-Oberfläche ausbreiten müßten.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 224. 1860.

2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 138. S. 147. 1869.

Damit steht nun scheinbar im Widerspruch die Thatsache, daß man linsenförmige Wassertropfen auf eine Quecksilberoberfläche legen kann, und daß dieselben, wie Draper ¹⁾ und Paalzow ²⁾ gezeigt haben, sich zusammenziehen und kleineren Durchmesser annehmen, wenn man einen elektrischen Strom in den Wassertropfen eintreten und durch das Quecksilber austreten läßt. Der linsenförmige Wassertropfen breitet sich dagegen aus, wenn der elektrische Strom in umgekehrter Richtung fließt. Schon sehr schwache elektrische Ströme bringen, wie ich gefunden habe, diese Wirkung hervor. Die Zusammenziehung des Tropfens nimmt mit der Dauer und Stärke des elektrischen Stromes zu. Man ersieht hieraus, daß die Natur der Gränzfläche von wesentlichem Einfluß auf die Gestalt des Wassertropfens ist, daß Spuren einer dritten Substanz auf die Trennungsfläche von Quecksilber und Wasser gebracht, wie die hier durch Elektrolyse abgeschiedenen kleinen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff die Tropfengestalt beeinflussen, selbst wenn sie ihrer geringen Menge wegen mit anderen Beobachtungs-Methoden kaum wahrgenommen werden können.

Paalzow hat ferner gezeigt, daß durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zu dem Wasser ebenfalls eine Zusammenziehung, durch Zusatz von Chromsäure eine Ausbreitung des Wassertropfens hervorgerufen werden kann. Er nimmt an, daß selbst das best gereinigte Quecksilber an seiner Oberfläche Sauerstoff und eine geringe Menge Oxyd enthalte; durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff oder den Zusatz des unterschwefligsauren Natrons werde diese Oxydschicht reducirt, das capillare Verhalten des Quecksilbers zu Wasser alterirt, die Abstossung zwischen beiden Flüssigkeiten vermehrt, und so die Zusammenziehung des Tropfens herbeigeführt.

Wäre diese Erklärung richtig, so müßte auch das in

1) *Phil. Mag.* t. XXVI, p. 187, 1845. In diesem Aufsatz ist jedoch die Stromrichtung umgekehrt angegeben.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 104, S. 420, 1858.

§. 8 untersuchte Quecksilber mit einer Oxydschicht bekleidet gewesen seyn, es müßten sich die Zahlen der Tab. X §. 10 für Quecksilber — Wasser auf dieses mit einer Oxydschicht bekleidete, für Quecksilber — unterschwefligs. Natron auf Quecksilber mit reiner Oberfläche beziehen. Dadurch würde also immer noch nicht erklärt, warum Tropfen von Wasser und von unterschwefligsaurem Natron sich auf Quecksilber nicht ausbreiten.

Der Widerspruch löst sich aber sofort, wenn man reines Quecksilber anwendet, das gar keine Spuren einer fremden Flüssigkeit, besonders eines fetten oder ätherischen Oeles enthält. Man erhält dies in folgender Weise.

Das Quecksilber wird unter Umrühren längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, der ein paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, digerirt, um es von beigemengtem Oxyd und fremden Metallen zu befreien. Darauf wird es von der Schwefelsäure und den beigemengten unlöslichen Salzen getrennt, indem man es wiederholt durch einen an der Außenseite mit Siegelack zusammengeklebten Trichter von reinem Schreibpapier mit nicht zu enger Oeffnung hindurchlaufen läßt. Das scheinbar reine Quecksilber wird dann längere Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt oder, und dieses Verfahren ist mehr zu empfehlen, man läßt es aus einem Papiertrichter mit sehr enger Oeffnung wiederholt in eine mit heißem destillirtem Wasser gefüllte Porcellanschale laufen. In dem Wasser lösen sich die dem Quecksilber beigemengten fremden Flüssigkeiten, Säuren, Oele usw. auf. Das Wasser wird von dem Quecksilber, wie vorher die Schwefelsäure, mittelst Papiertrichter getrennt, wobei man in die Trichter aus Schreibpapier noch einen Trichter mit größerer Oeffnung aus Fließpapier setzen kann. Um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, läßt man schließlich das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte Porcellanschale ¹⁾ und auf die-

1) Die Porcellanschale zeigt an der Stelle, wo sie vom auffallenden Quecksilberstrahl getroffen wurde, ein System schön gefärbter Newton'scher Farbenringe von unregelmäßiger elliptischer Gestalt. Die gefärbte La-

selbe Weise in eine trockne Glasflasche laufen, in welcher es, nachdem dieselbe verkorkt worden, erkaltet.

Bringt man das so gereinigte Quecksilber in ein durch Abwaschen mit Alkohol, Abtrocknen mit einem reinen Tuche und Erwärmen über einer Gasflamme gereinigtes Uhrglas, so breiten sich Wasser und eine wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron darauf aus.

Läßt man das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte reine Glasflasche laufen und in der wohlverkorkten Flasche erkalten, so breitet sich das Wasser auch auf der Oberfläche des kalten Quecksilbers aus.

Berührt man die Quecksilber-Oberfläche mit einem frisch gezogenen Glasfaden von 0^{mm},1 oder kleinerem Durchmesser, auf dessen Oberfläche eine Spur Olivenöl oder Terpenthinöl vertheilt ist, so zieht sich das Wasser zu einem linsenförmigen Tropfen auf demselben zusammen. Gleichzeitig ändert der Wassertropfen seine Lage auf der Quecksilberfläche und wird von der Stelle fortgetrieben, auf welche das Oel aufgebracht wurde.

Der Durchmesser des Wassertropfens wird um so kleiner, je mehr Oel man auf die Quecksilber-Oberfläche bringt. Die aufgebrachte Oelschicht breitet sich auf der freien Quecksilber-Oberfläche zu einem dünnen Häutchen von gleichmäßiger Dicke aus, vermindert, wie oben §. 13 auseinandergesetzt wurde, die Oberflächenspannung der Quecksilber-Oberfläche und die Gleichung 2 § 25 giebt einen realen Werth des Randwinkels ω_3 . Der Wassertropfen hat um so kleineren Durchmesser, je dicker die Oelschicht auf der Quecksilberfläche ist. Breitet sich die Oelschicht auf der einen Seite des Wassertropfens aus, und vermindert

melle, deren Dicke nach Außen langsamer abnimmt, als nach Innen, zeigte nach dem Auslaufen von 10 bis 15 Pfund Quecksilber an der dicksten Stelle blau — violet erster Ordnung bis gelblich grün zweiter Ordnung im reflectirten Licht; sie war in Cl H schwer, in NO₃ H₂ leichter löslich, und bin ich geneigt, dieselbe für Quecksilberoxyd zu halten. Ob die durch Reibung von Quecksilber und Porcellan erregte Elektrizität zu ihrer Bildung beiträgt, müssen weitere Versuche lehren.

hier die Oberflächenspannung des Quecksilbers, so wird der ganze Wassertropfen nach der anderen Seite von der grösseren Spannung der dort unveränderten Quecksilberfläche herübergezogen.

Bringt man unterschwefligsaures Natron zu dem linsenförmigen Wassertropfen, so zieht er sich noch mehr zusammen, da die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und unterschwefligsaurem Natronlösung grösser als die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und Wasser ist.

Wird der mit Oel bekleidete Glasfaden mit der freien Oberfläche eines linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber in Berührung gebracht, so breitet sich das Oel auf der Wasserfläche aus, vermindert die Oberflächenspannung derselben, und der Tropfen vergrössert seinen Durchmesser. Bringt man gleichzeitig den mit Oel genetzten Glasfaden durch tieferes Eintauchen in das Wasser auch mit der gemeinschaftlichen Grenzfläche von Quecksilber und Wasser in Berührung, so breitet sich auch auf dieser das Oel aus, vermindert deren Oberflächenspannung (§. 14) und der Wassertropfen nimmt noch grösseren Durchmesser an.

Ist die auf die freie oder an Quecksilber gränzende Wasserfläche gebrachte Oelmenge zu gross, so gleitet der kleine Oeltropfen auf der mit Oel bekleideten Wasserfläche (vergleiche weiter unten § 29) nach der Peripherie des linsenförmigen Tropfens, breitet sich auf der freien Quecksilberfläche aus und man beobachtet jetzt natürlich bei verminderter Spannung der letzteren die oben beschriebene Erscheinung der Zusammenziehung des Wassertropfens.

Es ist wohl zu bemerken, dass kleine auf die Oberfläche einer Flüssigkeit α gebrachte Oelmengen den scharfen Rand des linsenförmigen Wassertropfens nicht überschreiten. Der Rand wirkt ähnlich, wie die scharfen Schnittländer einer vertikalen Röhre, bei welcher die Grösse der herabfallenden Tropfen von der Substanz der Röhre oder von dem Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhrensubstanz unabhängig ist.

Beim Aufbringen größerer Oelmengen auf die freie Wasser, oder Quecksilberfläche fällt der scharfe Rand des linsenförmigen Tropfens fort, das Oel breitet sich über alle Oberflächen aus, indem sich auch eine Oelhaut zwischen die gemeinschaftliche Oberfläche von Wasser und Quecksilber drängt, und es entsteht ein linsenförmiger, oben stark, unten schwach gewölbter Wassertropfen. Diese Form läßt die Theorie aus den Zahlen der Tab. X § 10 vorhersehen, da die in der Linsenperipherie zusammenwirkenden Oberflächenspannungen sind:

$$\alpha_{12} = 34,19 + 3,76 = 37^{\text{m}5},95$$

$$\alpha_{13} = 34,19 + 2,10 = 36^{\text{m}5},29$$

$$\alpha_{23} = 2,10 + 3,76 = 5^{\text{m}5},86.$$

Der obere Theil der Flüssigkeitslinse ist nahezu eine Halbkugel.

In freier Luft condensirt das Quecksilber so schnell die in derselben enthaltenen Dämpfe, daß nur unter besonders günstigen Umständen eine Ausbreitung des Wassers auf der freien Quecksilberoberfläche stattfindet. Meist bleibt das Wasser als linsenförmiger Tropfen liegen, dessen Durchmesser schnell abnimmt, da die Oberflächenspannung des Quecksilbers schneller als die des Wassers durch diese Dampf-Condensation geändert wird. Der Randwinkel des Wassers gegen Quecksilber ändert sich mit der Menge und der Natur der dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich aus den condensirten Dämpfen gebildet und das Quecksilber überzogen hat. Dies erklärt auch die verschiedene Gestalt der linsenförmigen Wassertropfen, die man im Allgemeinen auf dem Quecksilber beobachtet, falls nicht besondere Vorsichtsmaafsregeln getroffen sind.

Häufig zieht sich ein flacher linsenförmiger Wassertropfen auf einer (unreinen) Quecksilberfläche zusammen, wenn man darauf haucht. Läßt man die ausgeathmete Luft durch mit Wasser benetzte v. Babo'sche Perlröhren streichen, so wird diese Wirkung bedeutend geschwächt, rührt also von fremden der ausgeathmeten Luft in Dampfform beigemengten Substanzen her. Nach kurzer Zeit verflücht-

tigen sich dieselben und der Wassertropfen nimmt wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Ich glaube, daß Flüssigkeitsschichten, deren Dicke ein Milliontel eines Millimeters nicht übersteigt, auf diese Weise schon wahrgenommen werden können, und daß diese Methode unter günstigen Umständen die auf optischen Erscheinungen beruhenden an Empfindlichkeit noch übertrifft.

Tropfen einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron nahmen bei den von mir angestellten Versuchen auf kalten Quecksilber-Oberflächen stets linsenförmige Gestalt an. Es muß dahin gestellt bleiben, ob einer Verunreinigung des Quecksilbers oder kleinen Fehlern in den Zahlen der Tab. X §. 10 das Ausbleiben der Ausbreitung in diesem Falle zuzuschreiben ist. Bei der großen Schwierigkeit dieser Untersuchungen kann ich nicht behaupten, vollkommen reines Quecksilber benutzt zu haben, und liesse sich die erwähnte Frage nur mit einem Aufwande an Zeit und Mitteln entscheiden, die mir leider augenblicklich nicht zu Gebote stehen. Einen wesentlichen Einfluss auf die übrigen Versuche dieser Mittheilung oder die aus denselben abgeleiteten Schlüsse haben jedoch die Verunreinigungen des Quecksilbers, falls solche wirklich vorhanden waren, nicht gehabt.

Wird die gemeinschaftliche Gränze von Quecksilber und Wasser mit elektrolytisch abgeschiedenem gasförmigen Wasserstoff bekleidet, so wird sich die capillare Spannung dieser Gränzfläche der Summe der capillaren Spannungen einer freien Quecksilber- und einer freien Wasserfläche, d. h. der GröÙe $55^{\text{mm}},03 + 8^{\text{mm}},25 = 63^{\text{mm}},28$ nähern, und um so größer seyn als die capillare Spannung $42^{\text{mm}},58$ der gemeinschaftlichen Berührungsfläche von Wasser und Quecksilber, je mehr Wasserstoff an dieser Gränze abgeschieden wird. Die Contraction des Wassertropfens muß also mit der abgeschiedenen Menge Wasserstoff zunehmen, wie es auch der Versuch lehrt.

Die durch elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff an der Quecksilber-Oberfläche gebildete Oxydschicht vermindert

die capillare Spannung der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber — Wasser, und der Tropfen vergrößert seinen Durchmesser.

Durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, welche die Oberfläche des Quecksilbers überzieht, wird die Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche des Quecksilbers erheblich vermindert.

Auf einer (unreinen) Quecksilberfläche können gleichzeitig linsenförmige Tropfen von Wasser und unterschwefligsaurem Natron mit verschieden großem Randwinkel schwimmen.

Die dünne Flüssigkeitsschicht, mit der eine scheinbar reine Quecksilberfläche bekleidet ist, kann an verschiedenen Stellen verschiedene Dicke und verschiedene Beschaffenheit haben. Dann zeigen die linsenförmigen Wassertropfen an den verschiedenen Stellen der Quecksilber-Oberfläche verschiedenen Randwinkel.

Erzeugt man durch Behauchen der Quecksilberfläche viele solche linsenförmige Wassertropfchen gleicher Größe, so lassen sich die Stellen mit gleichem und verschiedenem Randwinkel leicht erkennen. Man sieht ein sogenanntes *Hauchbild*. Auf die in ähnlicher Weise entstehenden Hauchbilder auf festen Substanzen, wie Glas oder Metallplatten, zu denen auch die von Quecksilbertropfen auf belichteten Jodsilberplatten erzeugten Bilder (*Daguerre-Bilder*) zu rechnen sind, werde ich später bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Steinöl, Alkohol, Aether rufen ähnliche Erscheinungen wie fette und ätherische Oele hervor. Statt die leicht verdampfbaren Flüssigkeiten direct auf die Quecksilber-Oberfläche zu bringen, genügt es häufig einen Tropfen der betreffenden Flüssigkeit in der Nähe der Quecksilber-Oberfläche verdampfen und die von ihm ausgesandten Dämpfe von derselben adsorbiren zu lassen, die sich dann auf der Quecksilberfläche als cohärente Flüssigkeitsschicht ausbreiten und Bewegungen oder Formveränderungen der linsenförmigen

gen Wassertropfen auf dem Quecksilber in der oben beschriebenen Weise hervorrufen.

Die Wirkung der dünnen auf die Oberfläche des Wassers und des Quecksilbers gebrachten Flüssigkeitsschichten erreicht ein Maximum, sobald die Dicke derselben eine GröÙe $2l$ überschreitet, d. h. die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. Durch Beobachtung der Maximal-Wirkung, die eine gemessene Flüssigkeits-Menge auf einer Quecksilberfläche von bekannter GröÙe hervorbringt, kann man also die GröÙe $2l$ bestimmen. Ich werde darauf bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Bei den §. 8 beschriebenen Versuchen an Quecksilber-Tropfen in verschiedenen Flüssigkeiten hat eine geringe Verunreinigung des Quecksilbers einen weniger störenden Einfluss, weil die umgehende Flüssigkeit 2, z. B. das Wasser, in welchem der Quecksilber-Tropfen liegt, ein größeres Volumen einnimmt und durch Auflösung dieselbe entfernt. Die Bestimmung der Capillar-Constante $\alpha_{1,2}$ bezieht sich also auf die Berührungsfläche von wenigstens in großer Annäherung reinem Wasser und Quecksilber.

Statt einen linsenförmigen Tropfen zu bilden, kann das Wasser auch in einer dünnen Schicht mit kreisförmiger Oeffnung das Quecksilber bedecken. Der Randwinkel des Wassers gegen die Quecksilberfläche ist in beiden Fällen derselbe.

28.

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit 1 auf eine Flüssigkeit 2, so daß

$$\alpha_1 > \alpha_2 \quad \alpha_{1,2} < \alpha_1 - \alpha_2,$$

so wird die Flüssigkeit 2 über den ganzen Tropfen von Flüssigkeit 1 sich ausbreiten, und dieser linsenförmige Gestalt annehmen.

Wird also ein Wassertropfen auf Olivenöl gebracht, so wird auch die obere Fläche desselben mit einer dünnen Oelschicht bekleidet, so daß ein kleiner Oeltropfen, wie

Lüdtge¹⁾ gezeigt hat, auf derselben wie auf einer freien Oeloberfläche sich ausbreitet. Der größte Durchmesser des Wassertropfens übertrifft bedeutend den Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie von oberer Linsenfläche und der an dieser Stelle kegelförmig vertieften freien Oeloberfläche. Der Tropfen hat etwa die Gestalt der Fig. 3 Taf. I. Es ist dies in vollkommener Uebereinstimmung mit der Theorie, da auf ein Element der kreisförmigen Schnittlinie die Spannungen wirken (nach Tab. X §. 10)

$$\alpha_1 = 3^{\circ}57,76 \quad \alpha_{12} = 2^{\circ}57,10$$

$$\alpha_2 = 3,76 + 2,10 = 5^{\circ}57,86,$$

wo α_2 die Oberflächenspannung der Oellamelle auf der oberen Linsenfläche bedeutet.

Der Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie nimmt zu oder ab, wenn man α_1 durch Aufbringen von etwas Terpenthinöl auf die obere Linsenfläche oder α_2 durch Aufbringen derselben Flüssigkeit auf die freie Oeloberfläche verkleinert. Die Zu- oder Abnahme ist aber lange nicht so auffallend wie bei den analogen Erscheinungen an linsenförmigen Wassertropfen auf Quecksilber.

29.

Wie auf freien Quecksilberflächen condensiren und verbreiten sich auch auf freien Oberflächen anderer Flüssigkeiten z. B. des Wassers die in der Atmosphäre enthaltenen Dämpfe fremder Flüssigkeiten. Werden diese Verunreinigungen nicht mit großer Leichtigkeit von der condensirenden Flüssigkeit 1 aufgelöst, so bilden sie einen dünnen Ueberzug, der auf die Ausbreitung anderer Flüssigkeiten 2 an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 von Einfluß seyn kann.

Die Hauchbilder auf verschiedenen Flüssigkeits-Oberflächen erklären sich also auch durch den verschiedenen Randwinkel, den die condensirten Wassertröpfchen mit der in verschiedener Weise verunreinigten Oberfläche der Flüssigkeit 1 einschließen.

Von den verschiedenen Fällen der Ausbreitung einer

1) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 372.

Flüssigkeit 2 auf einer Flüssigkeit 1 ist besonders die Ausbreitung felter Oele auf Wasser vielfach untersucht worden, wie die unten *) angegebene, lange nicht erschöpfende Zusammenstellung zeigt.

Bringt man eine kleine Menge eines fetten Oeles, etwa einen an einem Glasstabe hängenden Olivenöl-Tropfen auf die ebene freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber in einem größeren Gefäße, so breitet er sich auf dieser aus, wie auf einer krummen Oberfläche.

Ist die Menge des aufgetragenen Oeles nicht zu gering, so daß sie nicht schnell von der darunterstehenden Flüssigkeit aufgelöst wird, so zieht sich die Oelhaut nach einiger Zeit zu linsenförmigen Tropfen zusammen. In ähnlicher Weise bleibt ein zweiter Oeltropfen auf einer Wasser- oder Quecksilberfläche liegen, auf der sich schon ein erster Oeltropfen ausgebreitet hat.

Hat eine Wasserfläche längere Zeit an freier Luft gestanden, so daß ihre freie Oberfläche durch eine aus der Atmosphäre condensirte Flüssigkeitsschicht genügend verunreinigt ist, so nimmt schon, wie G. Hagen zuerst bemerkt hat, der erste aufgetragene Oel-Tropfen linsenförmige Gestalt an.

Die Erklärung dieser Erscheinungen muß meiner Mei-

1) *Franklin, Phil. trans.* 1774, p. 445.

Mann, Mém. d. Brux. 1780, p. 255.

Martin Wall, Manch. Mém. 1785, t. II, p. 419.

Ben. Prévost, ann. d. chim. (1) t. XXI, p. 254; t. XXIV, p. 31, 1797. *Gilb. Ann. Bd.* XXIV, S. 158. 1806.

Draparnaud, ann. d. chim. (1), t. 47, p. 304. 1803. *Gilb. Ann. Bd.* 24, S. 143. 1806.

Carradori, Brugnatelli Giorn. 1797. *Gilb. Ann. Bd.* 24, S. 134, 1806.

Link, Gilb. Ann. Bd. 24, S. 121. 1806.

Th. Young lect. II. p. 659, 1807.

Fusinieri, Brugn. Giorn. 1821. *Frankephaim, Cohäsionslehre* S. 152.

Weber, Wellenlehre 1825, S. 78.

Frankephaim, Cohäsionslehre 1835, 134 bis 152.

G. Hagen, Abh. Berl. Akad. 1845, S. 32.

nung nach in einer Aenderung gesucht werden, die das Oel in Berührung mit Wasser oder Quecksilber durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) erfährt. Das so in seinen Eigenschaften modificirte Oel besitzt eine grössere Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung, welche sich von der des ursprünglichen nicht modificirten Oeles um so mehr unterscheidet, je weiter die Veränderung vorgeschritten ist. Das wenig modificirte Oel (Flüssigkeit 2) verhält sich nun gegen das gar nicht oder mehr-modificirte Oel wie gegen eine andere Flüssigkeit mit anderer Capillar-Constante.

Der linsenförmige Oeltropfen wird von einem gar nicht oder wegen der langsamen Diffusion nur wenig modificirten Oele, der Flüssigkeit 2, gebildet, welche an der Gränze mit Luft und der stark modificirten, das Wasser oder Quecksilber bedeckenden, Oelschicht beziehlich eine Oberflächen-Spannung α_2 oder α_{21} hat, die beide kleiner als die Oberflächen-Spannung α_1 der mit der dünnen stark modificirten Oelschicht bedeckten freien Wasser- oder Quecksilber-Oberfläche sind. Je nach der Grösse der Constanten α_1 , α_2 und α_{21} wird die Flüssigkeit 2 als linsenförmiger Tropfen mit verschiedenem Randwinkel auf der Oberfläche der Flüssigkeit 1 liegen bleiben oder sich ausbreiten, wie es auch der Versuch lehrt.

Fig. 4 Taf. I giebt den Querschnitt eines Oeltropfens auf einer ölhaltigen Wasseroberfläche. Die Gestalt desselben ändert sich mit der vom Wasser schon aufgelösten Oelmenge und der Beschaffenheit der das Wasser bedeckenden Oelhaut. Im Allgemeinen wird der Tropfen um so flacher, je länger er auf dem Wasser liegen bleibt.

Beim Behauchen der auf Wasser schwimmenden Oellinsen beobachtet man unter Umständen bei genügender Beweglichkeit der Flüssigkeitsoberflächen eine ähnliche Zusammenziehung der Oellinse und Aenderung des Randwinkels, wie ich es oben §. 27 beim Behauchen von Wasserlinsen auf Quecksilber beschrieben habe. Die Erscheinung erklärt sich wie dort durch Substanzen, die in Dampfform der aus-

geathmeten Luft beigemengt sind, und auf der Wasseroberfläche condensirt werden.

Wie bei Wasser und Quecksilber kommen auch bei Oel und Wasser dünne Oelschichten mit kreisförmigen Löchern vor, deren Randwinkel derselbe wie für eine Oellinse auf derselben Wasseroberfläche ist.

Durch Vorstehendes erklärt sich auch die interessante Erscheinung, welche man bei der Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer größeren Wasseroberfläche, etwa auf einem Teiche, beobachtet. Unter Bildung der prachtvollsten Interferenzfarben breitet sich ein Theil des Oeles auf der Wasseroberfläche zu einer mehrere Quadratfuß großen Schicht aus. Der übrige Theil bleibt als linsenförmiger Tropfen in Mitten der farbigen Oelhaut liegen. Die letztere wird allmählig dünner, zieht sich dann an einigen Stellen zu unregelmäßig begrenzten Flecken zusammen und wird nach und nach vom Wasser absorbirt. Wird die dünne Oelhaut um den linsenförmigen Tropfen unendlich schmal, so breitet sich dieser plötzlich auf der freien Wasseroberfläche aus, ich möchte sagen, die Oellinse explodirt unter Bildung einer neuen Oelhaut von gleichförmiger Färbung oder Dicke und von 2 bis 3 Zoll Durchmesser; darauf wiederholt sich der oben beschriebene Vorgang von neuem.

Mit kleinen Oeltröpfchen gelingt dieser Versuch zuweilen auch in einem mit reinem Wasser gefüllten Teller.

30.

Außer den im vorigen Paragraphen besprochenen sind noch eine große Anzahl anderer Ausbreitungs-Versuche angestellt worden.

Gewöhnlich beobachtet man die Ausbreitung in der Art, daß Staubtheilchen auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit dieser gleichsam fortgestoßen werden, oder daß die Flüssigkeit 2, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, Newton'sche Farbenringe zeigt. Durch die an den Staubtheilchen haftenden fremden Substanzen wird jedoch die Flüssigkeits-Oberfläche leicht verunreinigt und optische Me-

thoden sind ungenügend, sobald die aufgebrachte Flüssigkeitslamelle zu dünn wird, oder die beiden Flüssigkeiten nahezu denselben Brechungsexponenten haben.

Da ferner die mit einander in Berührung gebrachten Substanzen durch gegenseitige Auflösung oder chemische Einwirkung ihre Capillar-Constante ändern oder gar neue flüssige chemische Verbindungen sich bilden, wobei auch die atmosphärische Luft und die in derselben enthaltenen Dämpfe wesentlich berücksichtigt werden müssen, so kann in manchen Fällen ein Erfolg beobachtet seyn, der mit den in §. 2 angegebenen Gesetzen scheinbar in Widerspruch steht. Bei gehöriger Kritik der von verschiedenen Beobachtern benutzten Methoden und mit diesen Methoden gefundenen That-sachen wird man sie aber alle in Uebereinstimmung mit der Theorie finden.

Ein großer Theil der mir bekannten Ausbreitungsversuche läßt sich nach den in Tab. X §. 10 enthaltenen Zahlenangaben beurtheilen. Die Größe der unbekannten Capillarconstanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten läßt sich in vielen Fällen angenähert schätzen, wenn man bedenkt, daß im Allgemeinen $\alpha_{1,2}$ um so kleiner ist, je mehr die Flüssigkeit 1 von der Flüssigkeit 2 aufgelöst wird oder umgekehrt.

Zur leichteren Vergleichung der Theorie mit den im Folgenden angeführten Resultaten anderer Beobachter lasse ich die Capillar-Constanten α bei mittlerer Temperatur für einige Flüssigkeiten folgen.

	α	Beobachter
Aether	1 ^m ⁵ ,815	Wilhelmy ¹⁾
wässriger Alkohol (spec. Gew. 0,842)	2 ^m ⁵ ,589	Bède ²⁾
Seifenwasser ($\frac{1}{50}$ Seife)	3 ^m ⁵ ,22	Plateau ³⁾
Glycerin	5 ^m ⁵ ,143	Wilhelmy ⁴⁾

1) Pogg. Ann. Bd. 121, S. 52. 1864.

2) *Mém. cour. sav. étr. Brux. t. XXX, p. 160. 1860.*

3) Plateau, *recherches etc. 8^e sér. Mém. acad. Brux. t. XXXVII, p. 91. 1868.*

4) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 13. 1864.

Die unter den Namen der einzelnen Beobachter aufgeführten Reihen sind so geordnet, daß immer die tiefer stehende Flüssigkeit sich auf der höher stehenden ausbreitet.

Draparnaud ¹⁾	Carradori ²⁾	Link ³⁾
Wasser	Wasser	Wasser
Weingeist	Weingeist	fette Oele
Wasser	Aether	Steinöl
äther. Oele	Wolfsmilchsaft	Terpenthinöl
Olivenöl		Weingeist
Weingeist		
	P. du Bois-Reymond ⁴⁾	
Wasser	warmes Oel	
Terpenthinöl	kaltes Oel	
Wasser •	Oel	Glycerin
Alkohol	Alkohol	Alkohol
Wasser	Oel	Glycerin
Aether	Aether	Aether.

31.

Der einfachste Fall der Ausbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ist der, wo die beiden Flüssigkeiten sich in jedem Verhältniß mischen und also in der Gleichung 4 $\alpha_{12} = 0$ zu setzen ist. Dann wird die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante auf der Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante sich ausbreiten, oder genauer gesagt, die größere Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche 1 zieht gleichsam die Oberflächentheilchen der Flüssigkeit 2 von geringerer Oberflächenspannung mit sich fort.

1) *Ann. d. chim.* (1) t. 47, p. 303. 1803. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 131. 1806.

2) *Ann. d. chim.* (1) t. 51, p. 216. 1804. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 139. 1806.

3) Gilb. Ann. Bd. 24, S. 123. 1806.

4) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 196. 1858.

P. du Bois-Reymond¹⁾ beobachtete, daß ein heißer Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche derselben aber nicht erwärmten Flüssigkeit gebracht, sich dort ebenfalls ausbreitet. Da die Capillar-Constante einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, so ist $\alpha_1 > \alpha_2$ und der Versuch aus der Theorie vorherzusagen.

Derselbe Beobachter²⁾ hat auf die im Innern der Flüssigkeit 1 durch die Ausbreitung der Flüssigkeit 2 hervorgerufenen Strömungen aufmerksam gemacht, indem er eine Oelschicht statt auf eine feste Unterlage, auf eine Wasserschicht legte. Bei der Ausbreitung von absolutem Alkohol auf der Oberfläche der Oelschicht treten Wirbelbewegungen im Innern derselben ein, und das Wasser hebt sich unter dem Ausbreitungs-Mittelpunkt. Diese secundären Erscheinungen erklären sich, wie schon P. du Bois-Reymond³⁾ bemerkt, dadurch, daß der Alkohol die an ihn gränzende Oelschicht mit sich fortreißt, und treten alle Mal mehr oder weniger stark ausgeprägt auf, sobald man eine Flüssigkeit 3 auf die dünne Flüssigkeitsschicht 2 bringt, die sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ausgebreitet hatte. Die Flüssigkeit 3 verbreitet sich auf der Flüssigkeit 2, sobald $\alpha_{2,3} < \alpha_2 - \alpha_3$, ruft im Innern der Flüssigkeit 2 Strömungen hervor und rollt die dünne Flüssigkeitsschicht 2 gleichsam von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 ab. Dabei kommt die Flüssigkeit 3 mit der Flüssigkeit 1 in Berührung, und nun hängt es von den Größen α_2 , α_3 , $\alpha_{1,2}$, $\alpha_{2,3}$ und $\alpha_{3,1}$ ab, ob die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 vertreibt, oder nicht.

Außerdem spielt bei diesem complicirten Vorgang die mehr oder weniger unbekannte Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander eine Rolle.

Es ist also durchaus falsch zu sagen, daß, sobald $\alpha_2 > \alpha_3$, die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 vertreibt. So verdrängt z. B. Olivenöl ($\alpha_3 = 3^{\text{mr}}, 76$) den Alkohol ($\alpha_2 = 2^{\text{mr}}, 599$) von

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 202. 1859.

2) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 197. 1859.

3) *Ib.* S. 199.

einer Quecksilberfläche, auf welche man nebeneinander zwei Tropfen dieser Flüssigkeiten bringt, obwohl $\alpha_3 > \alpha_2$ ist. Der Grund liegt eben darin, daß für Quecksilber-Olivenöl $\alpha_{1,2} = 34^{\text{mm}}, 19$, für Quecksilber-Alkohol $\alpha_{1,2} = 40^{\text{mm}}, 71$, im letzteren Falle also beträchtlich größer ist. $\alpha_{2,3} = 0^{\text{mm}}, 226$ für Alkohol-Olivenöl hat wegen seiner Kleinheit nur einen unbedeutenden Einfluss bei dieser Erscheinung.

Für den Fall, daß man die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen vernachlässigen kann, d. h. wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar oder die α mit doppeltem Index klein sind, wird freilich die Flüssigkeit mit kleiner Capillar-Constante der freien Oberfläche die Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante verdrängen.

Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten so, daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Größe der Capillar-Constante geordnet wären¹⁾.

Die vorstehende Betrachtung gilt auch für den Fall, daß die Flüssigkeit 1 durch einen festen Körper 1 ersetzt wird.

1) Schon Frankenheim (Cohäsionslehre S 142, 1885) machte darauf aufmerksam, daß die Intensität, mit welcher sich ein Tropfen einer Flüssigkeit zu verbreiten strebt, um so größer werde, je kleiner die spezifische Cohäsion der betreffenden Flüssigkeit sey. Obwohl er später (S. 144) auch der Dampfbildung einen Einfluss auf die Ausbreitung zuschreibt, so scheint er doch eine richtige, wenn auch in manchen Punkten unklare Vorstellung von diesen Erscheinungen gehabt zu haben.

In neuester Zeit hat Lüttge (Pogg. Ann. Bd. 137, S. 377 sub. 4 bis 6) ganz allgemein für beliebige Flüssigkeiten das Gesetz ausgesprochen, daß die nach der Größe der Capillar-Constanten geordnete Flüssigkeitsreihe mit der Reihenfolge übereinstimme, in der sich die Flüssigkeiten ausbreiten, und dabei angegeben: »daß die Ausbreitung um so deutlicher eintritt, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je größer der Unterschied ihrer Cohäsionen« sey. Da aber $\alpha_{1,2}$ um so kleiner zu seyn scheint, je leichter die Flüssigkeiten 1 und 2 sich mischen, so steht diese Angabe in Widerspruch mit Gleichung 4 §. 25 dieses Aufsatzes. Die Reihen stimmen eben nur für den Fall der vollkommenen Mischbarkeit mit einander überein.

Obwohl die Beweglichkeit der diesen festen Körper 1 berührenden Flüssigkeitstheilchen erheblich verkleinert ist, muß man doch, wie ich später noch näher erörtern werde, der die Oberfläche des festen Körpers berührenden Flüssigkeit eine bestimmte Oberflächenspannung beilegen.

Aus diesem Grunde halte ich die von manchen Beobachtern benutzte Methode, dünne Schichten verschiedener Flüssigkeiten auf Glas, Porcellan oder Metallplatten mit einander in Berührung zu bringen und zu beobachten, welche Flüssigkeit die andere vertreibt, für wenig zuverlässig. Freilich wird in vielen Fällen die Spannung der *freien* Oberfläche der beiden zusammengebrachten Flüssigkeiten so bedeutend überwiegen, daß die Flüssigkeit 2 auf der Flüssigkeit 3 sich ausbreitet und die Flüssigkeit 3 von der Oberfläche des festen Körpers 1 vertreibt, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ ist.

In diesem Falle stimmt dann, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die Reihenfolge der nach der GröÙe der Capillar-Constanten geordneten Flüssigkeiten mit der Reihenfolge überein, bei welcher die tiefer stehende Flüssigkeit eine dünne Schicht der höher stehenden Flüssigkeit von der Oberfläche einer Glasplatte vertreibt. Ob eine vollkommene Uebereinstimmung beider Reihen stattfindet, würde sich nur durch gleichzeitige Bestimmung der Capillar-Constanten der Flüssigkeiten, mit denen die Ausbreitungsversuche angestellt wurden, beurtheilen lassen.

Brugnatelli ¹⁾

Olivenöl

Weingeist

Terpenthinöl

Aether

Carradori ²⁾

Steinöl

Terpenthinöl

Aether

1) *Ann. d. chim. t.* 51, p. 216. 1804. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 136. 1806.

2) *Ann. d. chim. t.* 51, p. 216. 1804. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 142. 1806.

Ben. Prevost ¹⁾		Lüdtge ²⁾
Zinkvitriol	} Wäfs- rige Lö- sun- gen	Eisenchlorid
Kochsalz		Salmiak
Salpeter		Wasser
Glaubersalz		Kupfervitriol
Kupfervitriol		Ammoniak
Eisenvitriol		Salzsäure
Alaun		Schwefelsäure
Wasser		Salpetersäure
Fette Oele		Glycerin
Aetherische Oele		Kalilösung
Alkohol		Schwefelkohlenstoff
Aether		Mohnöl
<hr/>		Essigsäure
Wasser		Plateau'sche Seifenlösung
Fette Oele		Terpenthinöl
Seifenwasser		Benzin
		Alkohol
		Essigäther
		Schwefeläther.

32.

Der hübsche Versuch von Lüdtge ³⁾ in Plateau'schen Drahtgerippen eine Lamellenfigur aus Wasser oder Oel (Flüssigkeit 1) zu bilden, und diese durch Oel oder Seifenwasser (Flüssigkeit 2) verdrängen zu lassen, so daß jetzt die Lamellen aus der letzteren Flüssigkeit bestehen, erklärt sich durch die oben besprochenen und mit der Ausbreitung der Flüssigkeit 2 verknüpften secundären Strömungen im Innern der Flüssigkeit 1.

Die Flüssigkeit 2 verbreitet sich auf der einen Fläche der Flüssigkeit 1, sobald $\alpha_{12} > \alpha_1 - \alpha_2$, rollt dieselben auf der in Bezug auf ihre Oberflächenbeschaffenheit unveränder-

1) *Ann. d. chim. t.* 40, p. 1 bis 32. 1801. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 180. 1806.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 369. 1869.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 465. 1869.

ten anderen Fläche der Flüssigkeit 1 ab, durchbricht diese andere Fläche und bildet nun eine kreisförmige Lamelle, deren Durchmesser allmählig zunimmt, wie der Durchmesser des linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber zunahm, wenn man Oel auf die Gränze von Quecksilber und Wasser bringt (§. 27). Auch bei diesem letzteren Versuch beobachtet man unter günstigen Umständen ein Durchbrechen des sehr flachen linsenförmigen Wassertropfens, oder die Entstehung einer kreisförmigen Oellamelle im Innern einer Wasserlamelle auf dem Quecksilber.

Aehnliche Erscheinungen zeigt eine Wasseroberfläche auf welche man einen Oeltropfen hat fallen lassen, so daß dieser dabei innerhalb des Wassers in viele kleine Tropfen zertheilt worden ist. Ein Theil des Oeles breitet sich schnell, wie oben (§. 29) beschrieben wurde, zu einer dünnen Haut von modificirtem Oele mit größerer Capillar-Constante oder Oberflächenspannung als das ursprüngliche, nicht geänderte, Oel auf dem Wasser aus. Steigen nun die specifisch leichteren Tröpfchen von noch nicht modificirtem Oel in dem specifisch schwereren Wasser in die Höhe und durchbrechen die dünne Oelhaut, so bilden sie auch kreisrunde Lamellen auf der Wasseroberfläche, deren Durchmesser allmählig zunimmt, so lange bis die Einwirkung des Wassers auch die Capillar-Constanten dieses Oels genügend modificirt hat. Die Ursache dieser Erscheinung möchte ich hauptsächlich in der Verschiedenheit der Capillar-Constante der freien Oberfläche des modificirten und nicht modificirten Oeles suchen.

33.

Man kann auch noch in anderer Weise, als es im Vorstehenden und besonders in den ersten vier Abschnitten dieser Mittheilung geschehen ist, die Abnahme der Capillar-Constante oder Oberflächenspannung nachweisen, sobald eine Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 sich ausbreitet.

Läßt man Wasser (Flüssigkeit 1) aus einem verticalen unten scharf abgeschnittenen Glasrohr vom Radius r tropfen,

so ist das Gewicht der Tropfen $= \alpha \cdot 2r\pi$. Durch Aufbringen einer kleinen Menge Oliven- oder Terpenthinöl (Flüssigkeit 2) auf die Oberfläche der Glasröhre, welches sich dann auf der Oberfläche des abfallenden Tropfens verbreitet, wird α nicht mehr $= \alpha_1$ bleiben, sondern $= \alpha_1 + \alpha_2$ werden $< \alpha_1$ und die Gröfse der Wassertropfen wird beträchtlich abnehmen. Da das Oel bald von den fallenden Wassertropfen mit fortgenommen wird, so nimmt die Dicke des Oelüberzuges mit der Zeit ab, wird $< 2l$ als der doppelte Radius der Wirkungssphäre und die Gröfse der Tropfen nimmt wieder zu. Bei der Schwierigkeit, die Dicke des Oelüberzuges richtig zu beurtheilen, habe ich keine messenden Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Je langsamer die Tropfen fallen, um so mehr Zeit haben sie an der Oberfläche Substanzen zu condensiren, die in Dampfform in der Atmosphäre enthalten waren, um so kleiner wird α oder die Capillar-Constante gefunden werden müssen, wie es auch die Erfahrung lehrt. Bei dem von mir früher ¹⁾ benutzten Verfahren, mit fallenden Tropfen Capillar-Constante geschmolzener Körper zu bestimmen, hatte diese Fehlerquelle wegen der hohen Temperatur der geschmolzenen Körper einen nur geringen Einfluss. Ein Gleiches gilt für die Messungen an flachen Tropfen geschmolzener Substanzen ²⁾.

Befestigt man ein horizontales Capillarrohr vom Radius r senkrecht zur Axe eines gewöhnlichen Reflexions-Goniometers und bringt eine kleine Menge einer Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in dasselbe, so wird der von zwei capillaren Menisken begränzte Flüssigkeits-Faden an allen Stellen des cylindrischen Rohres im Gleichgewicht seyn. Bringt man nun eine kleine Menge einer Flüssigkeit 2 auf den einen Meniskus der Flüssigkeitssäule 1, so verringert man hierdurch den Capillardruck $\frac{2\alpha_1}{r}$ an der Kuppe desselben auf $\frac{2(\alpha_1 + \alpha_2)}{r}$, und die Flüssigkeitssäule wird nach dem anderen Ende des Capillarrohrs fortgeschoben. Bei einer gewissen

1) Pogg. Ann. Bd 135. S. 642. 1868.

2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 150. 1869.

am Goniometer gemessenen Neigung ν des Capillarrohres, die von der Länge L und dem spec. Gewicht σ_1 der Flüssigkeitssäule 1 abhängt, wird der Flüssigkeitsfaden wieder im Gleichgewicht stehen. Eine solche Flüssigkeitssäule mit ungleichartigen Oberflächen in einem cylindrischen Glasrohr verhält sich also ähnlich, wie eine Flüssigkeitssäule mit gleichartigen Oberflächen in einem konischen Glasrohr. Der Methode durch Messungen der Größen ν , L und r einen Werth für $\alpha_{12} + \alpha_2$ abzuleiten, stehen dieselben Schwierigkeiten wie den in Abschnitt 3 und 4 beschriebenen Versuchen entgegen, daß sich nämlich die Aenderungen des Randwinkels nicht genügend leicht beurtheilen lassen. Für Vorlesungsversuche ist diese Methode dagegen recht geeignet, um die Abhängigkeit des capillaren Drucks oder der Oberflächen-Spannung von der Beschaffenheit der freien Flüssigkeits-Oberfläche nachzuweisen.

Läßt man eine Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in gewöhnlicher Weise in einem Capillarrohr aufsteigen, und dann geringe Mengen einer Flüssigkeit 2, etwa Olivenöl oder Terpenthinöl, auf der freien ebenen Flüssigkeits-Oberfläche ausserhalb des Capillarrohrs sich ausbreiten, so bleibt die Steighöhe der Flüssigkeit im Capillarrohr ungeändert.

Da die Constante α_1 oder H_1 (vergl. §. 1) durch Aufbringen dieser Flüssigkeit 2 sehr wesentlich modificirt wird, so hätte ich auch eine Aenderung der Constante K_1 und damit eine Abnahme der Steighöhe erwartet. Wie schon im Anfang dieser Mittheilung a. a. O. angedeutet wurde, läßt sich hieraus noch kein strenger Schluss auf die Grösse des Normaldrucks K in der freien ebenen Oberfläche einer Flüssigkeit ziehen, da

$$K_1 - K_2 = K_{12} = -K_{21}$$

seyn kann. Diese Relation wird aber nach den Zahlen der Tabelle X §. 10, die niemals $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$ geben, sehr unwahrscheinlich, und möchte ich deshalb der Ansicht von Thomas Young beistimmen, wonach K_1 der Normaldruck in einer ebenen Flüssigkeits-Oberfläche $= 0$ zu setzen ist.

Berlin im September 1869.



Der vorstehende Aufsatz war schon fertig niedergeschrieben, als ich eine sehr interessante Abhandlung des Hrn. G. van der Mensbrugghe¹⁾ über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten durch die Güte des Hrn. Verfassers zugesandt erhielt. Derselbe behandelt Bewegungen an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten, welche andere Flüssigkeiten, Kampherstückchen oder kleine feste Körper zeigen, und sucht von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, wie ich es gethan, den Grund dieser Erscheinungen in der verschiedenen Größe der capillaren Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche, die durch Auflösung geringer Mengen fremder Substanz erheblich modificirt werden kann. Die größere oder geringere Spannung der freien Flüssigkeits-Oberfläche wird durch die von dem Hrn. Verf. entdeckte Methode der Gestaltsänderung geschlossener Curven nachgewiesen, welche aus dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeiten schwimmenden Fäden gebildet sind. Außerdem enthält die Abhandlung eine recht vollständige Literatur der früheren Arbeiten über denselben Gegenstand.

Da wir unabhängig von einander auf ganz verschiedenen Wegen auf die Untersuchung derselben Erscheinungen geführt worden sind, so glaubte ich an meiner einmal niedergeschriebenen Darstellung nichts ändern zu sollen, um so mehr als sich meiner Meinung nach ohne Kenntniß der Größe der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ein vollständiges Verständniß des Vorganges der Ausbreitung nicht erreichen läßt. Uebrigens sind die von Hrn. van der Mensbrugghe beschriebenen Versuche alle in Uebereinstimmung mit den im Vorstehenden entwickelten theoretischen Betrachtungen.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich folgender Maassen zusammenfassen:

1. *An der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 findet eine ähnliche Oberflächenspannung*

1) G. van der Mensbrugghe, sur la tension superficielle des liquides. *Mém. cour. et trav. étrang. d. Brux.* t. XXXIV, p. 1 bis 67. 4°.

statt, wie in der freien von Luft begränzten Oberfläche einer Flüssigkeit.

2. Die Oberflächenspannung oder Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten giebt mit der Summe der umgekehrten Hauptkrümmungsradien eines Punktes der Gränzfläche multiplicirt den capillaren Druck in der Richtung der Oberflächennormalen.

3. Die Größe dieser Capillar-Constante α_{12} läßt sich nicht aus den Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der beiden Flüssigkeiten unmittelbar bestimmen, sondern muß durch besondere Versuche gefunden werden. Sie kann alle möglichen Werthe zwischen 0 und $\alpha_1 - \alpha_2$ haben.

3. Ist $\alpha_{12} = 0$, so sind die Flüssigkeiten 1 und 2 in jedem Verhältniß mischbar, es bilden sich keine Tropfen oder Blasen der einen Flüssigkeit im Innern der anderen. Im Uebrigen scheint α_{12} um so kleiner, je mehr die Flüssigkeiten mischbar sind, und stets kleiner als $\alpha_1 - \alpha_2$.

4. Stossen drei capillare Oberflächen in einem Punkte zusammen, so sind die Außenwinkel eines Dreiecks die Randwinkel der Flüssigkeitsoberflächen, dessen Seiten proportional den Capillar-Constanten der drei capillaren Oberflächen sind.

5. Eine Flüssigkeit 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 aus, sobald

$$\alpha_{12} < \alpha_{31} - \alpha_{23}.$$

6. Eine Flüssigkeit 2 breitet sich auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 aus, sobald $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist.

7. Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten, für welche also $\alpha_{12} = 0$ ist, so daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Größe der Capillar-Constante ihrer freien Oberfläche geordnet wären.

8. Bleibt ein linsenförmiger Tropfen einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 liegen, ohne sich auszubreiten, so ist sicher in den meisten, wahrschein-

lich aber in allen Fällen die freie Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit einer dünnen Schicht einer fremden Flüssigkeit 3 verunreinigt. Die Wirkung dieser fremden Flüssigkeitsschicht nimmt mit der Dicke derselben zu, bis zu einer bestimmten Gränze, die gleich dem doppelten Radius der Wirkungssphäre ist.

9. Breitet sich eine Flüssigkeit 2 in einer dünnen Schicht auf einem flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft oder auf einer flachen Luftblase im Innern derselben Flüssigkeit 1 aus, so nimmt die verticale Entfernung $K - k$ des horizontalen und verticalen Theiles der capillaren Oberfläche ab. Die neue Gestalt der flachen Tropfen und Blasen läßt sich berechnen, sobald α_{12} und α_2 bekannt sind.

10. Breitet sich eine Flüssigkeit 3 auf der Oberfläche eines flachen Tropfens einer Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 aus, so läßt sich nur sagen, die Höhe $K - k$ des Tropfens der Flüssigkeit 2 nimmt ab. Die Gestaltsänderung läßt sich in diesem Falle nicht immer im Voraus berechnen.

11. Die Capillar-Constante freier Flüssigkeits-Oberflächen, an flachen Tropfen oder Blasen bestimmt, sind größer als wenn man sie aus Steighöhen in frisch gezogenen Capillarröhren berechnet. Der Randwinkel der Flüssigkeiten gegen reine Glasflächen ist nur in seltenen Fällen $= 0$.

12. Befinden sich in einer Capillarröhre 2 Flüssigkeiten übereinander, so hängt das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeits-Gewicht von der Gestalt der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und der gemeinschaftlichen Oberfläche der oberen und unteren Flüssigkeit o und u ab.

13. Das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht ist niemals durch die untere Flüssigkeit u allein bestimmt, wie Poisson angiebt; in manchen Fällen hingegen, wenn die Flüssigkeiten o und u in jedem Verhältniß mischbar sind, durch die obere Flüssigkeit allein.

14. Die mittlere Steighöhe der Flüssigkeiten o und u läßt sich aus den an flachen Tropfen oder Blasen gemessenen Werthen α_o und α_u berechnen, wenn der Randwinkel der freien und der der gemeinschaftlichen Oberfläche beider

Flüssigkeiten gegen die Röhrenwand bekannt ist. Nur in wenigen Fällen ist dieser Randwinkel 0° oder 180°.

15. *Die Beobachtungen an Steighöhen in Capillarröhren und an flachen oder aus vertikalen Röhren fallenden Tropfen einer Flüssigkeit in Luft ergeben leicht einen zu kleinen Werth der Capillar-Constante, da sich fremde in Dampfform durch die Atmosphäre verbreitete Substanzen auf der krummen capillaren Oberfläche condensiren und die so entstandene auf der capillaren Oberfläche ausgebreitete dünne Flüssigkeitsschicht die Spannung der freien Oberfläche vermindert. Diese Fehlerquelle ist bei gewöhnlicher Temperatur grösser als bei hohen Temperaturen, bei Flüssigkeiten mit grosser Capillar-Constante bedeutender, als bei solchen mit kleiner Capillar-Constante, und erklärt die von früheren Beobachtern zu klein gefundenen Werthe der Capillar-Constanten bei einigen Flüssigkeiten wie Quecksilber und Wasser.*

16. *Diese Condensation von Dämpfen an der Oberfläche von Flüssigkeiten erklärt die verschiedene Gestalt linsenförmiger Wassertropfen auf Quecksilber und die sogenannten Hauchbilder.*

II. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände ¹⁾; von E. Warburg.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Tonschwingungen fester Körper, wenn sie nicht durch eine äussere Kraft unterhalten werden, allmählich erlöschen. Diefs rührt offenbar theilweise davon her, dass der feste Körper fortwährend eine Quantität von seiner Bewegung an die Befestigungspunkte und an die Luft als Schall abgibt. Es sind aber auch im Innern der festen Körper gewisse Kräfte vorhanden,

1) Die Versuche wurden im Laboratorium des Hrn. Geheimrath Magnus angestellt.

welche auf eine Dämpfung von Bewegungen im Innern dieser Körper hinwirken. Das Vorhandenseyn solcher innerer Kräfte folgt u. A., wie W. Weber gezeigt hat, aus der verschiedenen Schnelligkeit, mit welcher die Töne verschiedener Körper verklingen; ferner aus der Erwärmung der festen Körper durch das Tönen, welche von dem Verfasser nachgewiesen ist.

Die Kräfte, welche, im Innern der festen Körper thätig, auf das Erlöschen der Bewegungen im Innern derselben hinwirken, sollen im Folgenden als *innerer Widerstand* der festen Körper bezeichnet werden.

In Bezug auf den inneren Widerstand der festen Körper bemerkt Helmholtz ¹⁾:

„Die vollkommnere Elasticität scheint besonders das Fortbestehen der höheren Töne zu begünstigen, da schnellere Schwingungen im Allgemeinen durch unvollkommene Elasticität und Reibung schneller gedämpft werden, als langsamere.“

Ein sicherer experimenteller Nachweis dafür, daß höhere Töne durch den inneren Widerstand stärker gedämpft werden, als tiefere, ist dem Verfasser nicht bekannt, eben so wenig irgend eine Untersuchung der Ursache dieses Verhaltens.

Der erste Theil dieser Arbeit enthält experimentelle Belege für die erwähnte Erscheinung, der zweite Theil eine Untersuchung der Ursachen, welche dieselbe herbeiführen.

1. Theil.

Um die Wirkung der dämpfenden Kräfte fester Körper auf Töne verschiedener Höhe kennen zu lernen, hat der Verfasser den Schall einer Schallquelle, welche Töne sehr verschiedener Höhe gleichzeitig ausgab, nämlich einer Spieluhr, durch Stäbe aus verschiedenem Material dem Ohre zugeleitet. Es mußte dabei vor Allem dafür gesorgt werden, daß der Schall der Uhr nur durch den leitenden Stab zum Ohre gelangte. Dazu diente folgendes Isolationsverfahren.

1) Lehre von den Tonempfindungen, S. 122.

Ein kreisförmig cylindrischer, 250^{mm} hoher, oben offener, bis zum Rande mit Wasser gefüllter Beutel aus dünner Kautschuckplatte wird in einem dickwandigen, cylindrischen Glasgefäße hängend gehalten, indem der obere Rand des Beutels über den aufgeworfenen Rand des Glascyllinders gezogen ist.

Wenn in diesen Beutel die durch ein Kautschuckfuttural geschützte, an Fäden hängende Spieluhr bis nahe an den Boden eingesenkt ward, so hörte ein danebenstehender Beobachter den Schall der Uhr gar nicht; erst durch einen dicht über der Wasseroberfläche gehaltenen Trichter hörte man ein wenig von den höchsten Tönen, diese aber so schwach, daß die Tonhöhe nicht mehr deutlich zu unterscheiden war.

Der Schall der Spieluhr wird an das Wasser kräftig übertragen, was u. A. daraus hervorgeht, daß dieselbe, in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäß versenkt, durch Vermittlung von Wasser und Glas den umgebenden Medien starke Bewegung mittheilt. Auch die Seitenwände des Beutels werden ziemlich kräftig erregt; denn hängt man den Beutel frei in der Luft auf, so wird ziemlich viel Schall an dieselbe abgegeben. Wie in diesem Falle die freie Luft, so wird, wenn der Kautschuckbeutel sich in dem Glascyllinder befindet, das Luftvolum zwischen Glas und Beutel durch die Seitenwände des letzteren stark erschüttert; da aber dieses Luftvolum mit der äußeren Luft nicht communicirt und ferner die dicken Glaswände nicht merklich zu erschüttern vermag, so geht von der Bewegung desselben nichts an den umgebenden Raum über.

Führt man bei frei hängendem Beutel, indem die Spieluhr in der Tiefe schwebt, das Ohr an den Seitenwänden hinauf, so bemerkt man eine starke Abnahme des Schalles von unten nach oben. Dieser Versuch zeigt den Grund davon, daß durch die freie Wasseroberfläche so wenig Schall an die Luft gelangt. Denkt man sich ein oben offenes Gefäß mit absolut starren Wänden mit Wasser gefüllt, und an irgend einer Stelle des Wassers einen Stoß auf

dasselbe ausgeübt, etwa durch einen tönenden Körper, so wird dieser Stofs zwar nach allen Richtungen hin fortgepflanzt werden, aber wegen der Reflexion durch die starren Wände sich vorzugsweise an der freien Oberfläche äufsern. Sind aber die Wände nachgiebig, so werden dieselben seitlich ausweichen, und nach Maafsgabe dieser Nachgiebigkeit eine Quantität Bewegung an die Luft abgegeben werden. Ist danach das Gefäfs tief genug, und wird der Stofs an einer tiefen Stelle geführt, so wird nur wenig Bewegung an die freie Wasseroberfläche gelangen. Selbst die starken Töne einer Wassersirene können durch das beschriebene Isolationsverfahren ziemlich vollständig von der Luft abgehalten werden. Man hängt die Sirene an Fäden in den Kautschuckbeutel; das Zuleitungsrohr für das Wasser ist von Kautschuck. Erst wenn die Sirene sehr rasch umläuft, treten die hohen Töne schwach in die Luft aus: von dem Vorhandenseyn der tieferen im Wasser überzeugt man sich, indem man ein in den Gehörgang eingesetztes, unten durch eine Membran verschlossenes Glasrohr in das Wasser führt.

An der in dem mit Wasser gefüllten Beutel befindlichen Spieluhr wird das eine Ende der zu untersuchenden Leiter passend befestigt, deren anderes Ende direct oder durch Vermittlung eines Resonanzbodens mit dem Ohre verbunden ist.

In dieser Weise wurde der Schall der Uhr durch einen 460^{mm} langen, 6^{mm} dicken Kautschuckstab dem Ohre zugeleitet: es wurde ausschliesslich die tiefe Begleitung des kleinen Musikstückes gehört, welches die Uhr spielte. Untersucht man verschiedene Stellen des Streifens, so findet man, dafs nur in der Nähe der Schallquelle etwas von den höchsten Tönen wahrzunehmen ist.

Um zu untersuchen, ob der Luftwiderstand Einflufs auf diese Erscheinungen habe, wird die Spieluhr in einem luftleeren Gefäfs an einem Kautschuckstreifen aufgehängt. Es gelangten durch den Aufhängepunkt und das Gefäfs nur tiefe Töne an die Unterlage; ersetzte man den Kautschuckstreifen durch ein Bleirohr, so wurden nun hohe wie tiefe

Töne von einem Beobachter wahrgenommen, der das Ohr auf die Unterlage legte.

Es ist daraus zu schliessen, daß die Ursache der Schwächung der Töne bei der Leitung durch das Kautschuck nicht vom Luftwiderstande herrührt, sondern in der Natur des Kautschucks selbst begründet ist.

Stäbe aus Holz, Stahl, Glas, Blei, Wachs, von den Dimensionen des Kautschuckstreifens, pflanzten hohe wie tiefe Töne merklich gleichmäfsig fort. Selbst bei der Leitung des Schalles durch einen 30^m langen, schwach gespannten Kupferdraht von 0^{mm},2 Durchmesser war ein Unterschied in der Fortpflanzung höherer und tieferer Töne nicht zu erkennen. Als aber ein 11^m langer Bleidraht von 1½^{mm} Durchmesser zwischen der Schallquelle und dem Ohre eingeschaltet ward, war von den höheren Tönen nichts mehr wahrzunehmen, während die tiefe Begleitung vollkommen scharf hervortrat.

Dasselbe Verhalten, wie die Kautschuck- und die längere Bleileitung zeigte ein 4^m,5 langes, schwach gespanntes Hanfseil; spannte man dasselbe ein wenig stärker, so traten sofort die höheren Töne zu den tieferen hinzu; der Kautschuckstreifen hingegen mußte sehr stark gespannt, nämlich auf etwa die dreifache Länge ausgezogen werden, damit die höchsten Töne sich auf etwas weitere Strecken in demselben fortpflanzten.

Mit diesen Versuchen hängt die ungleiche Schwächung zusammen, welche Töne verschiedener Höhe bei der Leitung durch Luft erleiden, die in Kautschuckröhren eingeschlossen ist.

Dem aus der Wasseroberfläche hervorragenden Ende eines mit der Spieluhr verbundenen Holzstabes ward, ohne dasselbe zu berühren, das eine Ende einer offenen Glasröhre genähert. Wurde das andere Ende in den Gehörgang eingesetzt, so hörte man das ganze Stück der Spieluhr, nur daß, besonders bei kurzen Röhren, einzelne Töne durch Resonanz besonders hervorgehoben wurden. Ersetzte man hingegen das Glasrohr durch ein Kautschuckrohr, so wurden bei hinreichender Länge der Leitung nur die tieferen Töne



wahrgenommen. Bei gleicher Wanddicke der Kautschuckröhren hörte man durch ein engeres Rohr die höheren Töne stärker, als durch ein weiteres. Um dies zu zeigen, genügt es, zwei Röhren von verschiedenem innern Durchmesser gleichzeitig in beide Ohren einzusetzen und die freien Enden der Schallquelle zu nähern. Drückt man jetzt den einen oder den andern Schlauch zu, so kann man den Unterschied in der Stärke und Zusammensetzung des von beiden Leitungen fortgepflanzten Schalles beurtheilen.

Durch die Kautschuckwände hindurch findet eine beträchtliche Abgabe von Schall an die Luft Statt. Diese Abgabe, welche in freier Luft nicht deutlich wahrgenommen ward, trat hervor, als man die Kautschuckröhren in ein weiteres Glasrohr einlegte: die freien Enden des cylindrischen, ringförmigen Raumes zwischen Kautschuck- und Glasrohr wurden durch Verklittung gegen den Eintritt des Schalls von außen geschützt. Setzte man mittels eines seitlich in dem Glasrohr angebrachten Tubus den genannten ringförmigen Luftraum mit dem Ohre in Verbindung, so ward der Schall kräftig wahrgenommen: dies fand nicht Statt, wenn auch das innere Rohr ein Glasrohr war. Liegt das Kautschuckrohr in dem Glasrohr, so wird durch das erstere mehr Schall wahrgenommen, als wenn dasselbe sich in freier Luft befindet: offenbar weil das Glasrohr die Zerstreuung der von den Kautschuckwänden abgegebenen Bewegung hindert.

Hiernach hat man sich den Vorgang bei der Leitung durch die Luft in Kautschuckröhren so vorzustellen, daß die nachgiebigen, schlecht reflectirenden Wände des Rohres durch die Schwingungen der Luft in Transversalschwingungen versetzt werden. Diese Transversalschwingungen des festen Kautschucks werden beim Fortschreiten geschwächt, und zwar die höheren Tonschwingungen nach den zuerst beschriebenen Versuchen viel rascher, als die tieferen. Es werden sonach dem System die höheren Töne bei der Leitung schneller verloren gehen, und die tieferen denselben länger erhalten bleiben. Dabei bleibt dahingestellt, ob vielleicht auch ein Unterschied in der Stärke der Reflexion durch die Kaut-

schuckwände für Tonschwingungen verschiedener Höhe Statt finde.

In ähnlicher Weise erklärt Helmholtz ¹⁾ den weicheren Klang der Holzpfifen im Verhältniß zu den Metallpfifen, indem die Wände der ersteren nicht so gut der Erschütterung durch die Schallwellen widerstehen, wobei die höheren Tonschwingungen leichter durch Reibung vernichtet zu werden scheinen.*

Es sind damit die Erscheinungen bei der Leitung des Schalles durch die Luft in Kautschuckröhren auf die Erscheinungen der Leitung des Schalles durch das feste Kautschuck zurückgeführt, und es handelt sich nunmehr um die Erklärung der ungleichen Schwächung von Tönen verschiedener Höhe bei der Leitung durch feste Körper.

2. Theil.

Wenn Schwingungen einzig und allein durch *elastische Kräfte* unterhalten werden, so ist mit einer Verkleinerung der Schwingungsdauer in einem und demselben Körper stets eine Verkleinerung der Wellenlänge (schwingenden Abtheilung) und damit eine Vergrößerung der mittleren molekularen Verschiebung bei gleicher Amplitude in den Schwingungsmaximis, untrennbar verbunden. Es war die Frage, ob in der Kleinheit der Schwingungsdauer, oder in der Kleinheit der Wellenlänge, oder in beiden Umständen die Ursache der stärkeren Dämpfung der höheren Töne gelegen war. Um diese beiden Momente zu sondern, hat der Verfasser *magnetische Kräfte* mit den elastischen *combinirt* und ist überdiß zu passend verlangsamten Torsionsschwingungen übergegangen, welche scharfen Messungen zugänglich sind. Denkt man sich an einem Faden einen Magneten aufgehängt, so kann man einzig durch Veränderung der Richtkraft des Magneten mittels eines passend gelegten anderen Magneten die Oscillationsdauer der Torsionsschwingungen ändern, deren dieß System fähig ist. Anderseits kann man den Faden verkürzen und die dadurch entstandene Aenderung der

1) Lehre von den Tonempfindungen, S. 153.

Schwingungsdauer des Systems durch passende Verschiebung des äußeren Magneten compensiren.

Diese Idee ward mit einer Art Drehwaage ausgeführt. Um die Länge der Fäden ändern zu können, wurden dieselben am oberen Ende an einer Stange befestigt, die in der Röhre vertikal verschiebbar war; das untere Ende trug einen Wagebalken, welcher zur Aufnahme des Magneten die Form einer Rinne hatte und außerdem mit einem versilberten vertikalen Glasspiegel versehen war. Der Wagebalken war aus Holz, 16^{mm} breit, 9^{mm},5 hoch und 64^{mm} lang; er wog 18^{gr},2. Der Magnet war 77^{mm} lang und wog 3^{gr}. Das Trägheitsmoment des Ganzen ist nicht ermittelt worden. Dieses gegen Erschütterungen möglichst geschützte System konnte durch äußere magnetische Einflüsse zu Torsionsschwingungen angeregt werden. Ein in das Gefäß der Waage eingesetztes, planparalleles Glas erlaubte die Beobachtung der Ausschläge durch Skale und Fernrohr. Die Entfernung des Spiegels von der Skale betrug 1940^{mm}.

Es wurde bei den Versuchen stets dafür gesorgt, daß in der Gleichgewichtslage des Systems der Faden ohne Torsion war. Wenn dieses bewirkt und der Wagebalken zur Ruhe gekommen war, ward derselbe durch einen angehängten Magneten abgelenkt und die Ausschläge notirt. Die durch den äußeren Magneten regulirte Schwingungsdauer ward mit Hülfe einer Secundenuhr ermittelt. Die Größe der Amplituden und die Entfernung des äußeren Magneten hielten sich stets in solchen Gränzen, daß der Isochronismus größerer und kleinerer Schwingungen nicht gestört ward. — Es wurden Kautschuckfäden und dünne Seiden, Glas- und Metallfäden untersucht.

Auf diese Weise hat sich zunächst ergeben, daß innerhalb der Elongationen von 6" und 2" aus der Gleichgewichtslage, auf welche Gränzen die Beobachtungen beschränkt wurden, die Reihe der Ausschläge sich sehr genau durch eine geometrische Reihe darstellen läßt, ein Gesetz der Abnahme, welches schon Gauss und Weber für dünne Metall- und Seidenfäden gefunden haben.

Zum Beleg dafür diene folgender Versuch.

Kautschuckfaden 325^{mm} lang. Schwingungsdauer $\tau = 8'',35$.
 $6\lambda = 0,081\,4021$.

Beobachtet		Berechnet	Diff. in Skth.	Diff. in Bogensek.
Skalenth.	Corrig. Skalth.			
460	451,7			
379	374,3	374,5	+0,2 ^{mm}	+10,4
313	310,3	310,5	+0,2	10,4
258	256,4	257,4	+1	52
214	213,2	213,4	+0,2	10,4
177	176,5	176,9	+0,4	20,8
146	115,8	146,7	+0,9	46,8

Die beobachteten Zahlen sind nach dem Tangentengesetz corrigirt (Rubrik corrigirte Skalenth.). Das n fache logarithmische Decrement $n\lambda$ ward aus einer Anzahl m beobachteter Ausschläge berechnet, welche um die Zeit $n\tau$ (wo τ die Dauer einer ganzen Schwingung bedeutet) von einander abstanden und zwar nach einer von O. E. Meyer zu ähnlichem Zweck benutzten Formel

$$n\lambda = \frac{2}{m \cdot m + 1} \cdot \sum_{r=1}^{r=m} \log \frac{a_0}{a_r}$$

wo $a_0, a_1 \dots a_m$ die beobachteten Ausschläge bedeuten. Mit dem so erhaltenen Werth von $n\lambda$ ward eine Anzahl anderer, gleichfalls um die Zeit $n\tau$ von einander abstehender Ausschläge berechnet. Man sieht, daß die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe sich durchweg innerhalb der Grenzen des möglichen Beobachtungsfehlers halten, welcher, 1 Skalenthail entsprechend, bei den kleinsten Elongationen $\frac{1}{138}$, bei den größten $\frac{1}{418}$ der ganzen Elongation betrug.

Danach wird die Bewegung des Systems dargestellt durch die Formel:

$$x = A \cdot e^{-\mu} \cdot \cos nt,$$



wo

- x die Elongation aus der Gleichgewichtslage in Winkelgraden,
- A die Elongation zur Zeit $t = 0$,
- n die Schwingungszahl in der Zeit 2π ,
- ϵ eine GröÙe bedeutet, welche für jeden Versuch eine Constante ist.

In dieser Formel ist die GröÙe ϵ umgekehrt proportional der Zeit, innerhalb welcher die Amplitude von a auf $\frac{1}{n}a$ reducirt wird, also *Maafß der Dämpfung*. Es setzt ferner jenes Gesetz, wie bekannt, eine dämpfende Kraft voraus, proportional und entgegengesetzt der Geschwindigkeit; *Maafß der dämpfenden Kraft* bezogen auf die Einheit der Geschwindigkeit ist das Product $\epsilon \cdot M$, wo M das Trägheitsmoment bedeutet. Da nun bei den Versuchen nur die Länge der Fäden geändert ward, der Wagebalken aber nebst Zubehör immer derselbe blieb, so blieb auch das Trägheitsmoment bei allen Versuchen merklich constant. Es kann danach die GröÙe ϵ sowohl als *Maafß der Dämpfung*, wie als *Maafß der dämpfenden Kraft* betrachtet werden.

Man könnte die relative GröÙe der dämpfenden Kraft, auf deren Ermittlung die Versuche hinzielen, herleiten, indem man unmittelbar die Zeit beobachtet, innerhalb deren die Amplitude von a auf $\frac{1}{n}a$ reducirt wird. Sicherer findet man jene GröÙe aus dem logarithmischen Decrement, nämlich durch Division desselben durch die Schwingungsdauer. In dieser Weise hat der Verfasser die Bestimmung der GröÙe ϵ ausgeführt.

Es war das erste Ziel des Verfassers, die Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsdauer ¹⁾ aufzufinden, und wurden zu diesem Zweck zuerst Beobachtungen im luftgefüllten Raume angestellt.

Die folgenden Tabellen enthalten, einen Theil der ermittelten Zahlen. L bedeutet die Länge der Fäden.

1) Aus Versuchen von W. Thomson (*Phil. Mag.* 1865, IV. series) über die Viscosität von Metalldrähten lassen sich keine Schlüsse ziehen zur Beantwortung der hier behandelten Frage.

Kautschuckfäden $L=328^{\text{mm}}$		$L=164^{\text{mm}}$		$L=82^{\text{mm}}$	
τ	ϵ	τ	ϵ	τ	ϵ
13,63	0,001 76	12,26	0,002 86		
8,72	0,001 49	8,3	0,002 38	7,6	0,003 26
5,13	0,001 27	5,17	0,001 88	5,23	0,002 88
2,87	0,001 28	2,7	0,001 57	2,65	0,002 11

Glasfäden $L=330^{\text{mm}}$		Seidenfäden $L=330^{\text{mm}}$		Kupferfäden ¹⁾ $L=320^{\text{mm}}$	
τ	ϵ	τ	ϵ	τ	ϵ
7,90	0,000 78	7,65	0,000 69	7,17	0,000 83
4,6	0,000 86	4,97	0,000 79	4	0,000 90

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlen (welche im Allgemeinen in der fünften Decimalstelle um vier Einheiten unsicher sind) zeigt sich: Für Kautschuckfäden nimmt im Allgemeinen die Dämpfung mit wachsender Schwingungsdauer bedeutend zu.

Nur für den längsten untersuchten Kautschuckfaden (von 328^{mm}) tritt für kleine Werthe der Schwingungsdauer keine Zunahme mehr ein, sondern sogar eine kleine Abnahme.

Wie dieser längste Kautschuckfaden sich für kleine Werthe der Schwingungsdauer verhält, so verhalten sich alle übrigen untersuchten Fäden (feine Seiden-, Glas-, Metallfäden) für alle untersuchten Werthe der Schwingungsdauer, nämlich bei allen zeigt sich eine Abnahme der Dämpfung mit wachsender Schwingungsdauer.

Diese Complication der Erscheinungen konnte davon herrühren, daß die beobachtete GröÙe ϵ eine zusammengesetzte war. Die dämpfenden Kräfte, welchen das schwingende System unterliegt, sind nämlich theilweise auÙerhalb desselben, im Luftwiderstand, theilweise innerhalb desselben, im Faden gelegen. Es ist also die GröÙe ϵ die Summe

1) Die Durchmesser der angewandten Metallfäden betrugen kaum 10^{mm} die der Kautschuckfäden etwas über 1^{mm} .

zweier Gröfsen, deren eine dem Luftwiderstand, deren andere, welche wir suchen, dem Faden zufällt. Es schienen nun die erhaltenen Resultate darauf hinzudeuten, dafs die beiden Theile, aus denen die Dämpfung zusammengesetzt war, sich im entgegengesetzten Sinne mit der Schwingungsdauer änderten. Diese Vermuthung bestätigte sich, als der Verfasser die Versuche im luftleeren Raume anstellte.

Es wurde dazu der Drehwage folgende Gestalt gegeben (s. Fig. 5 Taf. I).

Die Röhre trug oben eine ringförmige Messingplatte; die obere Deckplatte war ebenfalls aus Messing, und beide Platten waren auf einander abgeschliffen. Die Deckplatte war durchbohrt und trug eine Stopfbüchse, in welcher eine 9^{mm} dicke Stange aus Messing vertical verschiebbar war. An dem untern Ende dieser Stange befand sich die Vorrichtung zur Befestigung des oberen Fadenendes. Das Gefäfs der Wage war ein cylindrisches Glasgefäfs (220^{mm} hoch; lichter Durchmesser 130^{mm}) mit abgeschliffenem Rand; der Deckel desselben eine auf diesem Rand abgeschliffene Messingplatte ¹⁾. Von derselben führte ein T-förmiges Rohr einerseits zur Luftpumpe, anderseits zu einem Manometer; durch einen Metallhahn konnte der Apparat mit dem Manometer von der Luftpumpe abgeschlossen werden. Zur Beobachtung der Schwingungen war in das Glasgefäfs nahe dem unteren Boden eine planparallele Glasplatte eingesetzt. Der Luftdruck konnte in diesem Apparat auf $\frac{1}{2}$ " erniedrigt werden und änderte sich nicht merklich während eines Versuchs.

Mit diesem Apparat hat sich ergeben, dafs im luftverdünnten Raum für alle Fäden die Dämpfung mit der Schwingungsdauer zunimmt. So ward beispielsweise erhalten ²⁾:

1) Der Magnet befand sich in den Versuchen 150^{mm} unter der Messingplatte. Dieselbe hatte unter diesen Umständen keinen Einfluß auf das logarithmische Decrement der Schwingungen; denn dieses änderte sich nicht, wenn man unter den Boden des Gefäßes Kupferplatten schob, die nur 70^{mm} von dem Magneten entfernt waren. (Das Gefäfs ist in der Figur durch ein Versehen viel zu flach gezeichnet, so dafs der Magnet der Messingplatte zu nahe gerückt ist.)

2) Bei diesen Versuchen ward ein etwas schwererer Magnetstab angewandt, als bei den übrigen.

Luftdruck = $\frac{1}{2}$ "					
Kautschuckfaden $L=320^{\text{mm}}$		Glasfaden		Metallfaden	
τ	ϵ	τ	ϵ	τ	ϵ
9",8	0,001 32	7",58	0,00051	8",18	0,000 38
4 ,65	0,000 81	4 ,36	0,000 38	4 ,98	0,000 32.

Es ist daraus zu schließen, daß die Dämpfung durch den inneren Widerstand mit der Schwingungsdauer zunimmt. d. h. daß durch denselben *bei gleicher Fadenlänge die langsameren Schwingungen stärker gedämpft werden, als die rascheren*¹⁾. In Bezug auf dieses Ergebniss erinnert der Verfasser an die Ansicht, welche W. Weber²⁾ über diejenige Ursache der Abnahme der Schwingungsamplituden fester Körper aufgestellt hat, die in der Natur der festen Körper selbst begründet ist. W. Weber zeigt, daß das von ihm entdeckte Phänomen der elastischen Nachwirkung eine Verminderung der Schwingungsamplituden herbeiführen müsse. Es ist nun a priori wahrscheinlich, daß die Nachwirkung einen um so stärkeren Effect äußern müsse, je langsamer die Schwingungen geschehen; was mit des Verfassers Versuchen, nach welchen langsamere Torsionsschwingungen eines Fadens durch den inneren Widerstand stärker gedämpft werden, als raschere, im Einklang ist.

Nimmt man an, daß bei den Dimensionen des angewandten Apparates der Luftwiderstand durch die Evacuirung ziemlich vollständig eliminirt wird, so kann man aus zwei correspondirenden Beobachtungen im luftgefüllten und luftverdünnnten Raum die Dämpfung durch den Luftwiderstand angenähert herleiten. In der folgenden Tabelle bedeutet $\alpha + \gamma$ die im luftgefüllten Raum, γ die im luftleeren Raum beobachtete Dämpfung. Die mit α bezeichnete Columne enthält die Differenzen entsprechender Zahlen der beiden vorhergehenden Columnen.

1) Die angewandte Methode, den Luftwiderstand zu eliminiren, ist zwar nach O. E. Meyer (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 576 ff.) nicht streng, genügt aber, um den Sinn der Aenderung der gesuchten GröÙe mit der Schwingungsdauer nachzuweisen.

2) Pogg. Ann. Bd. 34.

Metallfaden.

τ	$\alpha + \gamma$	γ	α
8",7	0,00092	0,00061	0,00031
5,9	0,00096	0,00054	0,00043
4,9	0,00098	0,00052	0,00046
3,7	0,00103	0,00050	0,00054.

Es nimmt danach die Dämpfung durch den Luftwiderstand mit wachsender Schwingungsdauer ab. Diefs ist in Uebereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen von Stokes ¹⁾, nach welchen in der That durch die innere Luftreibung schnellere Schwingungen fester Körper in der Luft stärker gedämpft werden, als langsamere; und bei so langsamen Schwingungen, wie sie in den beschriebenen Versuchen angewandt wurden, ist die innere Luftreibung die einzige Ursache des Luftwiderstandes.

Es ändern sich folglich die Dämpfung durch den Luftwiderstand und die Dämpfung durch den inneren Widerstand im entgegengesetzten Sinne mit der Schwingungsdauer und es erklären sich sonach die im luftgefüllten Raum erhaltenen Resultate dadurch, dafs bei den dünnen Metall-, Glas- und Seidenfäden die Aenderung der Dämpfung durch den Luftwiderstand die Aenderung der Dämpfung durch den inneren Widerstand überwog, während bei den stärker dämpfenden, dickeren Kautschuckfäden der umgekehrte Fall eintrat.

Es ist im Vorigen nur von der Abhängigkeit der von dem inneren Widerstand herrührenden Dämpfung von der Schwingungsdauer (bei constanter Fadenlänge) die Rede gewesen. Was die Abhängigkeit dieser Dämpfung von der Fadenlänge (bei constanter Schwingungsdauer) betrifft, so hat sich ergeben, dafs die Dämpfung mit abnehmender Länge der Fäden zunimmt; d. h. dafs bei gleicher Schwingungsdauer kürzere Fäden eine stärkere Dämpfung hervorbringen, als längere. So ward beispielsweise erhalten für Kautschuckfäden:

1) *Transact. of the Cambridge Philos. Society* t IX, part. II.

Luftverdünnter Raum

$\tau = 5'',9$		$\tau = 4''$	
L	ϵ	L	ϵ
310	0,00 86	310	0,00 71
160	0,00 199	160	0,00 154
85	0,00 295	85	0,00 214

Wenn man die Schwingungsversuche auf die Schallleitungsversuche anwenden will, so muß man die Annahme machen: daß die von dem innern Widerstand herrührende Dämpfung bei den tönenden Schwingungen fester Körper in demselben Sinne von der Schwingungsdauer und der GröÙe der schwingenden Abtheilungen abhängt, wie es sich für die langsamen Torsionsschwingungen herausgestellt hat.

Geht man von dieser Annahme aus, so kann die Ursache davon, daß die höheren Töne bei der Fortleitung durch feste Conductoren stärker gedämpft werden, als die tieferen, nicht darin liegen, daß bei den höheren Tönen die Schwingungen rascher geschehen; denn es werden nach den Schwingungsversuchen gerade die langsameren Schwingungen bei gleicher Wellenlänge durch den inneren Widerstand stärker gedämpft, als die rascheren. Die Ursache davon kann vielmehr nur darin liegen, daß bei den höheren Tönen kleinere schwingende Abtheilungen (Wellenlängen) gebildet werden; nach den Schwingungsversuchen nämlich wird in kürzeren Wellen (bei gleicher Schwingungsdauer) eine gröÙere dämpfende Kraft entwickelt, als in längeren ¹⁾.

Wie bei einem und demselben Körper höhere Töne kleineren Wellenlängen entsprechen, so entspricht bei zwei verschiedenen Körpern die kleinere Schallgeschwindigkeit bei gleicher Tonhöhe kleineren Wellenlängen. Es muß danach von zwei verschiedenen Körpern bei gleichem specifischen inneren Widerstand und unter sonst gleichen Um-

1) Es kommt dazu, daß die zu bewegende Masse einer kleinern schwingenden Abtheilung kleiner ist, als die einer gröÙern, so daß aus doppeltem Grunde das Verhältniß der *dämpfenden Kraft zu der bewegten Masse*, von welcher die *Dämpfung* abhängt, für die kürzeren Wellen einen gröÙeren Werth hat, als für die längeren.

ständen die Dämpfung gleich hoher Töne gröfser seyn für den Körper mit der kleineren Schallgeschwindigkeit.

Bei den Schwingungsversuchen haben alle angewandten Fäden qualitativ gleiches Verhalten in Bezug auf die Dämpfung gezeigt; bei den Schallleitungsversuchen hat sich ein Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen angewandten Leitungen in so weit ergeben, als nur bei einer beschränkten Anzahl (Kautschuckstab, schwach gespanntes Hanfseil, dünner Bleidraht) ein Unterschied in der Dämpfung für die höheren und tieferen Töne hervortrat. Dieses Verhalten könnte davon herrühren, dafs der specifische innere Widerstand für die Körper, aus denen die andern Leitungen gebildet waren, einen zu kleinen Werth hatte. Es ist aber wahrscheinlich nur darin begründet, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen bei den anderen Leitungen eine zu grofse war. Es mufs nämlich mit wachsender Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in den Schallleitungsversuchen der Unterschied in der Intensität des Schalles an den beiden Enden des Leiters aus doppeltem Grunde abnehmen: erstens nach dem oben Gesagten deshalb, weil mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Wellenlängen wachsen, zweitens deshalb, weil mit wachsender Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei gleicher Länge der Schall leitenden Strecke die Wirkungszeit der dämpfenden Einflüsse abnimmt.

III. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren; von Dr. Adolf Seebeck.*

Kundt hat bei seinen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit der Gase gefunden, dafs dieselbe in Röhren eine wesentliche Veränderung erleidet und seine Versuche bereits in dem Bericht der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 19. December 1867 mitgetheilt.

Schon ein Jahr früher hatte ich — allerdings zu einem anderen Zweck — auf Veranlassung des Hrn. Prof. Quincke Versuche angestellt, welche qualitativ dasselbe Resultat ga-

ben, daß nämlich die Schallgeschwindigkeit in Röhren geringer ist, als im freien Raume, und daß sie mit dem Querschnitt der Röhren abnimmt.

Leider fehlte es mir damals zur weiteren Ausführung dieser Arbeit an Zeit, und auch, als der erwähnte Aufsatz von Kundt erschien, dessen Angaben mit dem, was ich gefunden hatte, so gut übereinstimmten, war es mir nicht möglich, meine Versuche wieder aufzunehmen, sondern erst im vorigen Winter und Frühjahr konnte ich dieser Arbeit einige Mufestunden widmen.

Die Vermuthung, welche Kundt a. a. O. und auch später in der ausführlichen Beschreibung seiner Versuche ¹⁾ ausspricht, daß nämlich die Abnahme der Schallgeschwindigkeit durch Wärmeabgabe an die Röhrenwände bedingt sey, hat inzwischen Kirchhoff ²⁾ einer theoretischen Untersuchung unterworfen, bei welcher er für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles die Formel findet:

$$a\left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi} \cdot n}\right),$$

wo

a die Schallgeschwindigkeit im freien Raume,

r den Radius des Röhrenquerschnitts,

n die Schwingungszahl des betreffenden Tones und

γ eine von der Wärmeleitung und Reibung abhängige Constante bedeutet.

Diese Formel stimmt mit der überein, welche früher von Helmholtz ³⁾ unter Berücksichtigung der Reibung abgeleitet worden ist, nur daß dort statt der Constanten γ eine andere k steht, welche die Reibungsconstante der Luft bedeutet.

Inzwischen ist ferner die umfangreiche Arbeit von Regnault über die Schallgeschwindigkeit in Röhren ⁴⁾ erschienen. Er hat ebenfalls gefunden, daß dieselbe in engeren

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 und 527.

2) Ebd. Bd. 134, S. 177.

3) Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg, Bd. III, S. 16 (27. Febr. 1863).

4) *Mém. de l'Académie des sciences de l'institut impérial de France* T. XXXVII, première partie.

Röhren geringer ist, als in weiten. Seine Versuche beschäftigen sich indessen theils mit starken durch Pulverexplosionen erzeugten Erschütterungen, theils mit musikalischen Klängen, die als eine Summe einfacher Töne anzusehen sind. So wichtig daher die Resultate der Regnault'schen Untersuchungen sind, so behandeln sie doch meist theoretisch ziemlich complicirte Phänomene und können daher nicht zur Prüfung der Kirchhoff'schen resp. Helmholtz'schen Formel benutzt werden, — Formeln, welche erstens einfache Töne voraussetzen, und weiter, daß der Querschnitt der betreffenden Röhre gleichmäÙig bewegt wird. — In wie weit meine Versuche diesen Voraussetzungen entsprechen, wird aus der Beschreibung derselben zu ersehen seyn.

Den größten Theil derselben hatte ich bereits vollendet, als in diesen Annalen (Bd. 136, S. 296) ein Aufsatz von Hrn. Schneebeli erschien, welcher, durch Hrn. Kundt veranlaßt, dieselbe Frage mit der im Wesentlichen gleichen Methode untersucht hat.

Da indessen die Versuche des Hrn. Schneebeli, wenn auch vielleicht in einiger Beziehung mannigfaltiger, doch für die einzelnen Fälle nicht so genau und zahlreich zu seyn scheinen, auch jenen einfachen theoretischen Voraussetzungen nicht so vollkommen entsprechen, wie die meinigen, da mir ferner die Schlüsse, welche Hr. Schneebeli daraus zieht, nicht immer ganz scharf zu seyn scheinen, und da meine Resultate zum Theil andere sind; so halte ich die Veröffentlichung meiner Beobachtungen nicht für unangemessen.

Bevor ich indessen zu der Beschreibung derselben übergehe, fühle ich mich gedrungen, Hrn. Prof. Quincke den wärmsten Dank auszusprechen für die mannigfache Unterstützung, welche er mir bei dieser meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Die Messungen wurden mit einem Quincke'schen Interferenzrohr angestellt, wie solche in diesen Ann. Bd. 128, S. 190, Tab. VI Fig. 6 beschrieben sind; nur war die Gestalt meiner Röhren etwas anders und so, wie es in Fig. 6 Taf. I angedeutet ist.

Wird hier bei A ein Ton erregt, so wird derselbe an dem Stempel s bei B reflectirt werden, die directe und reflectirte Welle werden einen stehenden Wellenzug bilden, dessen Bäuche um ungerade Vielfache der Viertelwellenlänge des Tones $((2n - 1)\frac{\lambda}{4})$ und dessen Knoten um gerade Vielfache derselben $(2n\frac{\lambda}{4})$ von dem Stempel entfernt sind.

Wird also der Stempel so eingestellt, daß die Strecke BC $(2n - 1)\frac{\lambda}{4}$ beträgt, so wird das Ohr, welches mit der bei C abgezweigten Röhre CD durch einen Kautschuckschlauch verbunden ist, ein Minimum der Tonstärke empfinden. Denn in diesem Falle liegt bei C ein Wellenbauch, d. h. es findet hier ein Maximum der Bewegung, aber ein Minimum der Dichtigkeits- oder Druckänderung statt; von der Druckänderung aber muß die Bewegung des Trommelfelles abhängen, da dasselbe nur von einer Seite frei ist.

Ein solches Interferenzrohr giebt demnach ein Mittel in die Hand, durch Beobachtungen mit dem Ohr die Wellenlängen verschiedener Töne in verschiedenen Röhren zu bestimmen. Denn man braucht nur die Entfernung des Stempels von dem Zweigrohr (in Fig. 6 Taf. I, die Strecke BC) zu messen, nachdem man den Stempel so eingestellt hat, daß die Tonstärke ein Minimum ist, so hat man damit die Viertelwellenlänge $(\frac{\lambda}{4})$ des Tones gefunden.

Ist aber die Viertelwellenlänge des betreffenden Tones bestimmt, so kann man daraus die Schallgeschwindigkeit (v) berechnen, wenn man nur die Schwingungszahl (n) des angewandten Tones kennt, denn es ist:

$$v = n \cdot \lambda.$$

Die angedeuteten Messungen lassen also eine Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Röhren, für verschiedene Töne zu und gewähren vor der von Kundt angewandten Methode ¹⁾ den Vortheil, daß kein Staub in den Röhren nöthig ist und daß man reine, nahezu einfache Töne

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 und S. 527.

anwenden kann, welche die Kundt'sche Methode, die sich longitudinal tönender Stäbe bedienen muß, ausschließt.

Die Methode besitzt außerdem, wie aus den unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, eine genügende Genauigkeit. Indessen läßt sich nicht läugnen, daß bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus den Viertelwellenlängen sich alle etwaigen Beobachtungsfehler durch die Multiplication mit der Schwingungszahl des Tones bedeutend vergrößern, — ein Mangel übrigens, mit dem alle indirecten Methoden behaftet sind.

Es kam mir daher vor Allem darauf an, die Einstellungen so genau, als möglich zu machen und eine so bedeutende Zahl von Versuchen anzustellen, daß das aus ihnen gezogene Mittel mit großer Wahrscheinlichkeit als richtig angesehen werden kann. Durch längere Uebung schärfte sich denn auch mein Ohr für die Einstellungen so weit, daß — besonders für die nicht zu tiefen Töne — die Einstellungen nur zwischen 1 bis 3 Millimetern schwankten und die Mittelwerthe aus verschiedenen Beobachtungsreihen nur sehr kleine Differenzen zeigten, welche — bei den Versuchen mit einfachen Glasröhren wenigstens — den Werth von 1 Millimeter kaum erreichten.

Hr. Schneebeli — auf dessen Arbeit ich hier noch einmal zurückkommen muß — hat seine Messungen derart angestellt, daß er ein Quincke'sches Interferenzrohr anwandte, wie es a. a. O. Tab. VI Fig. 6 angedeutet ist, und an dasselbe verschiedene Röhren ansetzte, in denen er mit einem Stempel immer zwei Einstellungen machte, von denen die eine der Entfernung $\frac{\lambda}{4}$, die andere der Entfernung $3\frac{\lambda}{4}$ des Stempels von der Zweigstelle entsprach. Die Differenz beider Einstellungen giebt dann $\frac{\lambda}{2}$.

Diese Methode gewährt den Vorthail, daß die Zweigstelle selbst weiter gar nicht in Betracht kommt, daß also alle etwaigen Fehler, die von der Gestalt derselben herrühren könnten und ebenso ein etwaiger störender Einfluß, den die Reflexion an dem Stempel veranlassen könnte, eliminirt

werden. Dieser Vorthail ist indessen illusorisch, da bei den Einstellungen für $3\frac{\lambda}{4}$ die Intensität der reflectirten Tonwelle bereits so geschwächt ist, daß die Einstellungen der erforderlichen Genauigkeit entbehren. Ich habe dies einmal bei meinen eigenen Beobachtungen erfahren, dann aber beweisen es die Versuchsreihen, welche Hr. Schneebeli mittheilt; namentlich halte ich die Messungen, welche in einer mit Tuch ausgekleideten Röhre angestellt sind, für unzureichend und daher auch die daraus gezogenen Schlüsse für unberechtigt ¹⁾.

- 1) Ich habe zu den Versuchsreihen, welche Hr. Schneebeli mittheilt, die mittleren Fehler berechnet. Die erste derselben, welche in einem Messingrohr von 41,5^{mm} Durchmesser mit der Gabel at_4 (d. i. c_2) angestellt wurde (Pogg. Ann. Bd. 136, S. 302), ergiebt für die Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ den mittleren Fehler 2,1^{mm}, für die auf $3\frac{\lambda}{4}$ 2,3^{mm}.

Das giebt für die aus $\frac{\lambda}{2}$ berechnete Schallgeschwindigkeit den mittleren Fehler 4,5^{met}. Hr. Schneebeli berechnet aus dieser Versuchsreihe die Schallgeschwindigkeit:

$$v_0 = 330,27^{\text{met}}$$

ein Werth, der sich um nicht viel mehr als 2^{met} von dem Werthe der Schallgeschwindigkeit im freien Raume unterscheidet, also etwa um die Hälfte jenes mittleren Fehlers.

Ist schon hier die Unsicherheit der Bestimmung ziemlich groß, so ist dies in noch viel bedeutenderem Maasse bei der Versuchsreihe mit einer tuchgefüllten Röhre der Fall. Denn dort sind die Abweichungen bedeutend größer und der mittlere Fehler für den berechneten Werth der Schallgeschwindigkeit würde sich jedenfalls so groß herausstellen, daß die auffallende Erscheinung einer Abnahme derselben unter den Newton'schen Werth von 270^{met} mindestens als sehr zweifelhaft erscheinen würde. Eine Berechnung jenes mittleren Fehlers ist nach den gegebenen Zahlen nicht möglich, weil dieselben — wie es scheint mehrere — Druckfehler enthalten, so daß die angegebenen Mittelwerthe mit denen, welche sich aus den Zahlenreihen berechnen lassen, nicht übereinstimmen. Das Gleiche gilt übrigens auch von jener zuerst erwähnten Versuchsreihe, nur sind dort die Abweichungen unbedeutender und die berechneten Mittelfehler werden daher der Wirklichkeit sehr nahe kommen.

Auf Messungen in einer tuchgefüllten Röhre komme ich später noch zurück (s. w. u.).

Ich wandte daher Röhren an von der in Fig. 6 Taf. I gezeichneten Gestalt, bei welchen, wie sich zeigen wird, die Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ genügen, um dies zu bestimmen.

Bei dieser Gestalt der Interferenzröhre hat man den Vortheil, daß beide Schallstrahlen, der directe und reflectirte, keine Umbiegung zu erleiden haben, wodurch sie möglicherweise beeinflusst werden könnten.

Das Ende des Kautschuckschlauches, welcher über das Zweigrohr *CD* geschoben war, steckte ich in das rechte Ohr, während das linke mit einem Spiegellackpfropfen verstopft wurde.

Als Tonquellen wandte ich Stimmgabeln an, die an einen auf Kautschuckröhren liegenden Klotz festgeschraubt waren und ziemlich dicht vor dem offenen Röhrenende bei *A* aufgestellt wurden, wie dies in Fig. 6 Taf. I angedeutet ist. Sie wurden mit einem Hammer aus Kautschuck angeschlagen und ihre Zinken mußten dann so gegen die Oeffnung der Röhre stoßen, daß — wie es die theoretische Entwicklung von Kirchhoff¹⁾ verlangt — anzunehmen ist, daß die Lufttheilchen eines Querschnittes im Rohre gleichmäfsig parallel der Röhrenaxe bewegt wurden²⁾.

Bei weiteren Röhren allerdings, deren Durchmesser gröfser ist, als die Breite der Gabelzinken (circa 14^{mm}) wird nicht mehr der ganze Querschnitt des Rohres gleichmäfsig gestossen, sondern nur der mittlere Theil desselben, und es ist dies möglicher Weise von Einfluss auf die Schallbewe-

1) Pogg. Ann. Bd. 134, S. 177.

2) Befestigt man — wie dies Hr. Schneebeli gethan — die Gabeln auf Resonanzkästen und verbindet diese durch Kautschuckschläuche mit den Interferenzröhren, so ist der Effect zwar ungefähr derselbe, wie ich aus früheren zahlreichen Versuchsreihen ersehen kann. Da aber die Bewegung der Luft in dem Resonanzkasten einer Stimmgabel nicht als überall gleichmäfsig anzusehen ist und jedenfalls nicht als eine solche, daß durch sie die Luft in dem Querschnitt der Röhre in jene einfache, von der Theorie angenommene Bewegung versetzt würde, so habe ich bei meinen späteren, hier allein ausführlicher mitzutheilenden Versuchen immer jene zuvor beschriebene Art, die Gabeln aufzustellen, angewandt.

gung in dem Rohre, wie aus den später folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Neben der Röhre war parallel zu derselben ein Millimetermaafsstab aus Glas befestigt, an welchem die Einstellungen des Stempels abgelesen wurden. Der Stempel selbst war aus Kork und an einem Messingdraht beweglich.

Die Viertelwellenlänge wurde dann von der Mitte des engen 4 bis 5^{mm} inneren Durchmesser enthaltenden Zweigrohres *CD* an gerechnet; denn es ist anzunehmen, dafs der Ton am schwächsten gehört wird, wenn gerade in der Mitte dieses Nebenrohres (in Fig. 6 Taf. I bei der Marke *c*) die Dichtigkeitsänderung ein Minimum ist, d. h. wenn hier ein Wellenbauch liegt.

Dafs diese Annahme gerechtfertigt ist, und dafs die so gemessenen Werthe von $\frac{\lambda}{4}$ mit denen übereinstimmen, welche man durch eine zweifache Einstellung auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ erhält, davon habe ich mich durch eine Anzahl von Versuchen überzeugt, welche mit einer ziemlich hohen Gabel — nahezu *b*₂ — angestellt wurden. Bei ihr war eine Einstellung auf $3\frac{\lambda}{4}$ noch sehr gut möglich und fast ebenso genau, als auf $\frac{\lambda}{4}$. Die folgende Tabelle I zeigt, dafs zwischen den nach der oben beschriebenen Methode direct angestellten Messungen von $\frac{\lambda}{4}$ und denen, welche aus zwei Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ hervorgehen, ein irgendwie erheblicher Unterschied nicht besteht.

Tabelle I.

Versuche in einem Glasrohr, dessen innerer Durchmesser $2r = 9,0\text{mm}$,
mit einer Stimmgabel nahezu von der Höhe b_2 .

1.		2.		3.	
$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$
96 ^{mm}	285 ^{mm}	95 ^{mm}	284 ^{mm}	96 ^{mm}	284 ^{mm}
95	284	96	285	94	286
96	284	95	288	95	284
96	285	95	287	95	284
96	284	95	285	96	287
96	285	95	286	95	285
95	287	95	285	94	285
96	286	96	286	96	284
95	287	96	284	95	286
96	286	95	286	94	285
95,7 ^{mm} 285,4 ^{mm}		95,3 ^{mm} 285,6 ^{mm}		95,0 ^{mm} 285,0 ^{mm}	
$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2}$		$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2}$		$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2}$	
$= 189,7\text{mm}$		$= 190,3\text{mm}$		$= 190,0\text{mm}$	
$\frac{\lambda'}{4} = 94,85\text{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95,15\text{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95,0\text{mm}$	
$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = + 0,85\text{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = + 0,15\text{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = 0$	

4.		5.	
$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$
95 ^{mm}	285 ^{mm}	96 ^{mm}	285 ^{mm}
96	286	95	286
96	287	95	287
95	286	95	284
95	284	96	287
95	286	95	286
96	286	95	284
95	288	95	286
95	288	96	287
95	285	94	286
95,3 ^{mm} 286,1 ^{mm}		95,2 ^{mm} 285,8 ^{mm}	
$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190,8\text{mm}$		$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190,6\text{mm}$	
$\frac{\lambda'}{4} = 95,4\text{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95,3\text{mm}$	
$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = - 0,1\text{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = - 0,1\text{mm}$	

Die Versuche wurden nun so angestellt, daß immer eine Reihe von 10 Beobachtungen hintereinander folgte. Zu Anfang und zu Ende wurde an einem neben dem Interferenzrohr liegenden Thermometer die Temperatur abgelesen und nach der hieraus sich ergebenden Mitteltemperatur der Mittelwerth von $\frac{\lambda}{4}$ auf 0° reducirt nach der Formel:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_t}{\sqrt{1 + \alpha t}},$$

wo α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft und t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Skala bedeutet.

Um eine Reduction auf trockne Luft überflüssig zu machen — es wäre dazu ein Psychrometer und Barometer nöthig gewesen, und diese standen mir nicht zu Gebote — legte ich in die Röhre einige Zeit vor Beginn der Versuche etwas Chlorcalcium: dasselbe wurde während der Versuche herausgenommen, in der Nähe der Röhre hatte ich aber noch eine kleine Schale mit Chlorcalcium aufgestellt, damit die Luft möglichst ausgetrocknet würde. Ich glaube übrigens, daß die geringe Feuchtigkeitsmenge, welche etwa mitunter nach einer längeren Reihe von Versuchen sich hätte ansammeln können, ohne wesentlichen Einfluß auf dieselben geblieben ist: wenigstens war an den Einstellungen ein solcher Einfluß nicht zu bemerken.

Die angewandten Gabeln c_2 , g_1 , e_1 , c_1 sind von König in Paris angefertigt: es war daher nicht nöthig, ihre Schwingungszahlen (512, 384, 320, 256) noch besonders zu prüfen. Hr. Prof. Quincke hatte die Güte, mir dieselben zu leihen; ebenso verdanke ich ihm die Benutzung der vorher erwähnten Gabel von der ungefähren Höhe b_2 , welche dem physikalischen Cabinet der Königlichen Gewerbe-Academie zu Berlin angehört.

In den folgenden Tabellen (II bis V) sind nun immer nur die Mittelwerthe für $\frac{\lambda}{4}$ aus einer Reihe von 10 Beobachtungen angegeben; sie stehen in der Columnne 1. Damit man die Genauigkeit der Versuche taxiren kann, ist immer

der mittlere Fehler einer solchen Beobachtungsreihe berechnet worden und in Columnne 2 beigelegt. Columnne 3 enthält die zugehörige mittlere Temperatur in Graden der hunderttheiligen Scala. Columnne 4 endlich enthält den aus den Versuchen berechneten und auf 0° reducirten Werth v der Schallgeschwindigkeit.

Tabelle II.

Versuche mit der Gabel c_2 ($n=512$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r=3,4\text{mm}$

1. Mittel aus 10 Beobachtungen für: $\frac{\lambda}{4}$	2. Zugehöriger mittlerer Fehler	3. Zugehörige mittlere Temperatur	4. Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der Schallgeschwin- digkeit (v)
163,3 ^{mm}	1,27 ^{mm}	19°,95	322,9 ^{met}
163,4	1,29	20 ,05	323,0
163,5	1,03	20 ,25	323,2
163,6	1,20	20 ,40	323,2
163,3	1,42	20 ,50	322,6
Mittel:			322,98 ^{met}

b) $2r=9,0\text{mm}$

165,6 ^{mm}	0,49 ^{mm}	18°,40	328,3 ^{met}
165,8	0,60	18 ,45	328,6
165,7	0,61	18 ,65	328,3
165,8	0,40	18 ,70	328,5
165,8	0,60	18 ,65	328,5
Mittel:			328,44 ^{met}

c) $2r=17,5\text{mm}$

168,0 ^{mm}	0,50 ^{mm}	22°,30	330,8 ^{met}
168,0	0,50	22 ,25	330,9
168,0	0,50	22 ,00	331,0
168,0	0,67	22 ,00	331,0
168,0	0,50	22 ,15	330,9
Mittel:			330,92 ^{met}

d) $2r=29,0\text{mm}$

165,2 ^{mm}	0,60 ^{mm}	20°,95	326,1 ^{met}
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
Mittel:			326,10 ^{met}

Tabelle III.

Versuche mit der *Gabel g*, ($n = 384$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3,4^{\text{mm}}$

Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer <i>Fehler</i>	Zugehörige mittlere <i>Temperatur</i>	Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der <i>Schallgeschwin- digkeit</i> (v)
216,5 ^{mm}	1,42 ^{mm}	23°,45	319,1 ^{met}
216,4	1,30	23 ,25	319,1
216,0	1,36	23 ,05	318,6
216,5	1,14	22 ,95	319,5
216,0	1,12	22 ,80	318,7
215,5	1,35	21 ,45	318,7
215,5	1,27	21 ,75	318,6
215,9	1,36	22 ,00	319,0
216,1	1,63	22 ,75	318,9
216,1	0,67	22 ,85	318,9
215,9	1,12	22 ,65	318,7
215,7	1,40	22 ,50	318,5
Mittel:			318,86 ^{met}

b) $2r = 9,0^{\text{mm}}$

221,3 ^{mm}	0,61 ^{mm}	20°,30	327,9 ^{met}
221,1	0,54	20 ,50	327,6
221,2	0,75	20 ,75	327,6
221,2	0,87	20 ,80	327,5
221,5	0,81	21 ,15	327,8
Mittel:			327,68 ^{met}

c) $2r = 17,5^{\text{mm}}$

223,0 ^{mm}	0,67 ^{mm}	21°,25	329,9 ^{met}
223,0	0,50	21 ,35	329,9
223,0	0,50	21 ,50	329,8
223,2	0,61	21 ,60	330,0
223,0	0,50	21 ,65	329,7
Mittel:			329,86 ^{met}

d) $2r = 29,0^{\text{mm}}$

220,5 ^{mm}	0,50 ^{mm}	20°,00	326,9 ^{met}
220,3	0,61	20 ,20	326,5
220,5	0,81	20 ,20	326,8
220,3	0,61	20 ,05	326,6
220,5	0,81	20 ,20	326,8
Mittel:			326,72 ^{met}

geschwindigkeit im freien Raume nach den Versuchen von Moll und van Beek und der Berechnung derselben von Schröder van der Kolk ¹⁾ gleich:

$$332,77^{\text{met}}$$

gesetzt ist.

Tabelle VI.

Werthe der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* (v) verschieden hoher Töne in Glasröhren von verschieden großem Querschnitt.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Gabel c_1 $n = 256$	Gabel e_1 $n = 320$	Gabel g_1 $n = 384$	Gabel c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(317,26 ^{met})	318,86 ^{met}	322,98 ^{met}
9,0	(325,63 ^{met})	(327,22)	327,68	328,44
17,5	327,82	329,24	329,86	330,92
29,0	324,54	325,36	326,72	326,10

Anmerkung. Die eingeklammerten Zahlen besitzen aus den in der Bemerkung zu Tabelle IV, a) und b) angeführten Gründen nicht dieselbe Sicherheit, wie die anderen. Auch in den späteren Tabellen werden die entsprechenden Zahlen eingeklammert werden.

Tabelle VII.

Werthe des Verlustes an Schallgeschwindigkeit:

$$a - v$$

wobei $a = 332,77^{\text{met}}$ gesetzt ist.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Gabel c_1 $n = 256$	Gabel e_1 $n = 320$	Gabel g_1 $n = 384$	Gabel c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(15,51 ^{met})	13,91 ^{met}	9,79 ^{met}
9,0	(7,14 ^{met})	(5,55)	5,09	4,33
17,5	4,95	3,53	2,91	1,85
29,0	8,23	7,41	6,05	6,67

Zunächst ist hieraus ersichtlich, daß die Schallgeschwindigkeit allerdings mit abnehmendem Durchmesser der Röhre geringer wird, aber nur, wenn man es mit ziemlich engen Röhren zu thun hat. Denn in der Röhre, deren Durch-

1) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 453 bis 470.

messer $29,0^{\text{mm}}$ beträgt, ist die Schallgeschwindigkeit noch bedeutend geringer, als in der mit dem Durchmesser von $17,5^{\text{mm}}$, ja sogar geringer, als in der mit dem Durchmesser von $9,0^{\text{mm}}$. In den Versuchen mit jener Röhre sind aber auch die Voraussetzungen nicht erfüllt, welche die Theorie macht; denn bei ihnen wurde nicht der ganze Querschnitt der Röhre gleichmäÙig in Bewegung gesetzt, da die Gabelzinken nicht die Breite dieses Querschnitts besitzen.

Ob dies der eigentliche Grund ist, weshalb der Werth der Schallgeschwindigkeit in dieser Röhre sich als so auffallend klein ergibt; ob nicht vielmehr die Schallbewegung in einer weiten Röhre überhaupt eine derartige ist, daß die hier angewandte Messung derselben durch die Viertelwellenlängen gar nicht mehr statthaft ist: darüber läßt sich nach den obigen Versuchen nichts entscheiden. Auch andere Versuche in einem etwa eben so weiten Rohr, bei welchem sich in das Zweigrohr ein anderes enges Röhrchen beliebig tief einschieben lieÙ, so daß seine Oeffnung an verschiedene Stellen des Querschnitts der Hauptröhre gebracht werden konnte, — auch diese Versuche haben kein Resultat ergeben, welches Aufschluß über jene Frage gewähren könnte. Es würde hierzu wohl auch noch eine gröÙere Genauigkeit der Beobachtung erforderlich seyn, als sie die hier benutzte Methode gewährt.

Daß es bei engeren Röhren nicht wesentlich darauf ankommt, daß der ganze Querschnitt derselben direct von den Gabelzinken in Bewegung versetzt wird, davon habe ich mich überzeugt. Ich klebte zu diesem Zwecke in die Oeffnung der Röhre mit dem Durchmesser von $9,0^{\text{mm}}$ zwei Korkstückchen, so daß dadurch diese Oeffnung eine Gestalt bekam, wie sie Fig. 7 Taf. I zeigt, also statt einer Kreisfläche nur ein Streifen derselben ($abcd$) von 3^{mm} Breite war. Eine solche Gestalt der Oeffnung muß — wenigstens nahezu — dieselbe Wirkung haben, als wenn die Gabelzinke nicht die volle Breite der Röhrenöffnung besitzt. Zwei Beobachtungsreihen mit der Gabel c_2 , in der früher

beschriebenen Weise angestellt, geben beide für die Schallgeschwindigkeit:

$$328,4^{\text{met}}$$

und bei ganz offner Röhre ergab sich (s. Tab. II, b) als Mittelwerth:

$$328,44^{\text{met.}}$$

Jene Gestalt der Oeffnung ist also bei dieser Röhre ohne Einfluß.

Welches nun der Grund jener abweichenden Erscheinung bei den weiten Röhren auch seyn mag, — jedenfalls lassen jene Zahlen einen weiteren Vergleich mit denen für die engeren Röhren nicht zu, und ich begnüge mich daher damit, zu prüfen, ob für *enge* Röhren die Kirchhöff'sche Formel Gültigkeit besitzt.

Nach dieser Formel ist der Verlust, den die Schallgeschwindigkeit in Röhren erleidet:

$$a - v = a \cdot \frac{\gamma}{2r \cdot V \pi \cdot n},$$

also umgekehrt proportional dem Durchmesser der Röhre und der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl. Es müßte demnach für dieselbe Tonhöhe das Product:

$$(a - v) \cdot 2r$$

constant seyn, oder:

$$a - v_2 = \frac{2r_1}{2r_2} (a - v_1),$$

wo die Indices 1 und 2 zwei verschiedenen Röhren entsprechen.

Berechnet man nach dieser Formel die Werthe von $a - v$ für die weiteren Röhren aus dem für die engste Röhre, so ergibt sich folgende Tabelle VIII:

Tabelle VIII.

a) Ton c_2				
1.	2.	3.	4.	5.
Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Berechneter Werth von $a - v$	Beobachteter Werth von $a - v$	Unterschied des berechneten und beobachteten Werthes von $a - v$	Entsprechender Unterschied des berechneten und beobachteten Werthes von $\frac{\lambda}{4}$
3,4 ^{mm}	9,79 ^{met}	9,79 ^{met}		
9,0	3,70	4,33	-0,63 ^{met}	0,31 ^{mm}
17,5	1,90	1,85	+0,05	0,02

b) Ton g_1				
3,4 ^{mm}	13,91 ^{met}	13,91 ^{met}		
9,0	5,25	5,09	+0,16 ^{met}	0,10 ^{mm}
17,5	2,70	2,91	-0,21	0,14

c) Ton e_1				
3,4 ^{mm}	15,51 ^{met}	15,51 ^{met}		
9,0	5,06	1,35	0,31 ^{met}	0,24 ^{mm}
17,5	3,01	3,53	-0,52	0,11 ^{mm}

d) Ton c_1				
9,0 ^{mm}	7,14 ^{met}	7,14 ^{met}		
17,5	3,67	4,95	-1,28 ^{met}	1,25 ^{mm}

Diese Tabelle zeigt, dass jene Forderung erfüllt ist, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Anders verhält es sich mit der zweiten Forderung, welche die Kirchhoff'sche Formel stellt, dass nämlich jener Verlust auch umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl der betreffenden Töne sein soll. Danach müsste das Produkt

$$(a - v) \sqrt{n}$$

für eine bestimmte Röhre constant seyn; es müssten also in der folgenden Tabelle IX, welche die Werthe von $(a - v) \sqrt{n}$ enthält, die Zahlen einer Horizontalreihe dieselben seyn.

Tabelle IX.

Werthe des *Productes* $(a - v) \sqrt{n}$ für verschieden hohe Töne und verschieden weite Röhren.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(277,5)	272,6	221,5
9,0	(114,2)	(99,3)	99,7	98,0
17,5	79,2	63,1	57,0	41,9

Man ersieht, daß hier das Experiment keine Uebereinstimmung mit der Theorie giebt. Denn die obigen Zahlen werden offenbar kleiner mit wachsender Schwingungszahl. Nur der Werth 99,3, welcher der Gabel e_1 und dem Röhren durchmesser 9,0^{mm} entspricht, weicht hiervon ab, indem er etwas kleiner ist, als 99,7, welches der Gabel g_1 in derselben Röhre entspricht. Es ist aber schon oben gesagt, daß die Versuche mit e_1 in dieser Röhre nicht vollkommen sicher sind, so daß diese Abweichung wohl auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen ist.

Ich habe natürlich zu ermitteln versucht, in welcher Weise nach meinen Beobachtungen die Schallgeschwindigkeit von der Tonhöhe abhängt. Es scheint, als ob der Verlust $a - v$ umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ^{ten} Potenz der Schwingungszahlen wäre, wonach für dieselbe Röhre das Produkt

$$(a - v) n^{\frac{3}{2}}$$

constant seyn müßte.

In der folgenden Tabelle X, welche die Werthe $\frac{(a - v) n^{\frac{3}{2}}}{100}$ in runder Summe enthält, weichen davon nur die Zahlen ab, welche den Tönen c_1 und e_1 und den Röhrendurchmessern 9,0^{mm} und 3,4^{mm} entsprechen, also die Zahlen, die — wie schon mehrfach erwähnt — keine genügende Genauigkeit besitzen.

Tabelle X.

Werthe von $\frac{(n - v)n^2}{100}$

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	$\begin{matrix} c_1 \\ n = 256 \end{matrix}$	$\begin{matrix} c_1 \\ n = 320 \end{matrix}$	$\begin{matrix} g_1 \\ n = 384 \end{matrix}$	$\begin{matrix} c_2 \\ n = 512 \end{matrix}$
3,4 ^{mm}	—	(888)	1047	1134
9,0	(292)	(318)	383	398
17,5	203	202	219	214

Mag nun die oben ausgesprochene Vermuthung richtig seyn, oder nicht, — jedenfalls ist aus Tabelle VI ersichtlich, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der tieferen Töne eine geringere ist, als die der höheren. Dieses Resultat steht in Widerspruch mit einigen Versuchen von Regnault¹⁾, welcher findet, dass die tiefen Töne sich schneller fortpflanzen, als die hohen. Er liess nämlich am einen Ende einer Röhrenleitung eine Trompete blasen und hörte am anderen Ende mit Hülfe von Resonatoren, die alle in das Ohr geleitet wurden, zuerst den Grundton, dann die Octave, dann die Duodecime usw. die höheren Obertöne. Er fügt indessen a. a. O. selbst hinzu: »*Mais ce fait peut provenir uniquement de ce que le tympan de l'oreille se mettrait plus vite à vibrer à l'unisson avec les notes graves qu'avec les notes aiguës.*»

Hr. Prof. Quincke vermuthet, dass hierbei die Rauigkeit der Röhrenwände eine bedeutende Rolle spielt. Dieselbe muss nämlich die Töne von gröfserer Wellenlänge bei der Reflexion weniger schwächen, als die von kleinerer Wellenlänge, d. h. die tiefen Töne erfahren bei dem Durchgang durch die Röhrenleitung einen geringeren Intensitätsverlust, als die höheren (vergl. hierüber Fresnel in Pogg. Ann. Bd. 12, S. 210). Nun findet aber Regnault, dass mit der Intensität auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit abnimmt; daher werden die tiefen Töne eher gehört, als die hohen.

1) *Mém. de l'académie des sciences de l'institut impérial de France T. XXXVII, première partie, pag. 433 bis 435.*

Will man diese Erklärung nicht zulassen, so würde jedenfalls die Fehlerquelle, auf welche Hr. Regnault selbst aufmerksam macht, in meinen Versuchen wegfallen, und ich glaube daher die Frage, ob die tieferen oder höheren Töne sich in Röhren schneller fortpflanzen, zu Gunsten der letzteren entschieden zu haben.

Es leuchtet ein, daß dieses Resultat für die Theorie der Blasinstrumente von Wichtigkeit werden kann; denn es können danach die Obertöne einer schwingenden Luftsäule nicht den harmonischen Obertönen des Grundtones vollkommen entsprechen.

Der Werth der GröÙe γ , die in der Kirchhoff'schen Formel vorkommt, ergibt sich aus den vorstehenden Versuchen zwischen 3,90 und 7,38, d. i. etwa halb so groß, wie die von Hrn. Schneebeli (a. a. O. S. 306, Tab. II) angeführten Zahlen.

Daß die Beschaffenheit der Röhrenwand von Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit ist, geht aus Beobachtungen hervor, welche in dem Rohre mit dem inneren Durchmesser von 17,5^{mm} angestellt worden sind, nachdem dasselbe mit Kupfer ausgekleidet worden war. Es wurde ein Streifen dünnen Bleches eingeschoben; derselbe legte sich ziemlich genau an die innere Fläche der Röhre an, wurde aber nur so breit genommen, daß ein schmaler Streif dieser Fläche (etwa 6^{mm} breit) unbekleidet blieb; es geschah dies, damit die Stellung des Stempels sichtbar wurde. An der Stelle, wo das Seitenrohr sich abzweigte, war das Kupferblech noch etwas mehr ausgeschnitten, so daß die Oeffnung dieser Röhre ganz frei war. Der innere Durchmesser der Interferenzröhre war jetzt natürlich etwas kleiner, als zuvor und betrug etwa 16 bis 17^{mm}; eine genaue Messung desselben war nicht möglich, da sich das Blech nicht so vollkommen an die Glaswand anlegte.

Die Einstellungen waren in dieser Röhre unsicherer, als in den Glasröhren, wie dies auch aus den unten mitgetheilten mittleren Fehlern zu ersehen ist. Es wurden daher nur mit den höheren Gabeln c_2 , g_1 , e_1 Versuche angestellt. Diese

gaben die in der folgenden Tabelle XI mitgetheilten Resultate. Die Anordnung der Tabelle ist genau so, wie die in Tab. II bis V.

Tabelle XI.

Versuche mit den Gabeln c_2 , g_1 , e_1 in einer mit Kupferblech ausgekleideten Röhre.

(Innerer Durchmesser $2r = 16 - 17^{\text{mm}}$.)

a) Gabel c_2

1. Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	2. Zugehöriger mittlerer <i>Fehler</i>	3. Zugehörige mittlere <i>Temperatur</i>	4. Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der <i>Schallge- schwindigkeit</i> (v)
166,7 ^{mm}	1,41 ^{mm}	23°,95	327,4 ^{met}
166,7	0,85	24 ,30	327,2
167,5	0,93	20 ,15	331,1
166,3	0,90	20 ,30	328,6
166,6	0,92	20 ,45	329,1
166,6	0,67	20 ,55	329,1
167,1	1,05	20 ,55	330,0
166,9	0,95	20 ,75	329,5
166,8	0,98	20 ,90	329,3
166,2	1,25	21 ,00	328,0
166,5	0,68	21 ,00	328,6
166,8	0,75	21 ,20	329,1

Mittel: 328,92^{met}

also $a - v = 3,85^{\text{met}}$

b) Gabel g_1

221,2 ^{mm}	1,08 ^{mm}	19°,55	328,2 ^{met}
221,1	1,30	20 ,30	327,7
221,6	1,43	20 ,95	328,0
221,9	0,84	22 ,00	327,9
221,3	0,79	19 ,75	328,3
221,3	1,42	20 ,05	328,1
222,2	0,98	21 ,20	328,8
221,7	1,27	21 ,50	327,9

Mittel: 328,11^{met}

also: $a - v = 4,66^{\text{met}}$

Anmerkung. Diese Beobachtungen wurden erst später angestellt, als die mit den Gabeln c_2 und e_1 ; es ist daher wohl möglich, daß bei ihnen die Oberfläche des Kupfers sich schon oxydirt hatte und daß dadurch der Werth der Schallgeschwindigkeit einigermaßen modificirt worden ist.

c) Gabel e_1

1. $\frac{\lambda}{4}$	2. Mittlerer Fehler	3. Mittlere Temperatur	4. Schallgeschwindigkeit (v)
264,3 ^{mm}	0,90 ^{mm}	23°,05	324,9 ^{met}
264,2	0,88	23 ,05	324,8
264,0	1,19	23 ,00	324,5
264,8	1,08	23 ,90	325,0
264,7	0,90	24 ,40	324,6
264,3	1,49	22 ,95	325,0
264,9	0,70	23 ,00	325,6
264,8	0,88	22 ,95	325,6
264,8	1,25	23 ,30	325,4
265,0	1,10	23 ,65	325,4

Mittel: 325,08^{met}also: $a - v = 7,69^{\text{met}}$

Es zeigt sich hieraus, daß die Schallgeschwindigkeit in dieser Röhre bedeutend kleiner ist, als in der nahezu gleich weiten Glasröhre und einen Werth annimmt, welcher etwa mit dem in einer Glasröhre von 9,0^{mm} Durchmesser übereinstimmt (vergl. Tab. VI).

Das Gesetz, nach welchem die Abnahme der Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl seyn soll, bestätigt sich hier ebenfalls nicht. Denn das Produkt

$$(a - v) \sqrt{n}$$

ist für die Töne:

$$\begin{array}{ccc} e_1 & g_1 & c_2 \\ 137,6 & 91,3 & 87,1. \end{array}$$

Dagegen ergibt sich für den Werth von:

$$\frac{(a - v) n^{\frac{3}{2}}}{100}$$

bei:

$$\begin{array}{ccc} e_1 & g_1 & c_2 \\ 440 & 351 & 446. \end{array}$$

Hier sind die Werthe für e_1 und c_2 sehr nahe dieselben und der für g_1 kann möglicher Weise aus dem in Tab. XI, b) in der Anmerkung angeführten Grunde kleiner seyn. Es sprechen also auch diese Versuche für die Annahme, daß

in Röhren der Verlust an Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Schwingungszahl ist.

Weiter habe ich noch Versuche angestellt in einer mit Flanell ausgekleideten Röhre, also in einer Röhre, welche jedenfalls eine sehr raue Oberfläche besitzt. Es geschah dies hauptsächlich um die Angabe des Hrn. Schneebeli zu prüfen, welcher in einer mit Tuch gefütterten Röhre eine Schallgeschwindigkeit von:

$$253,5^{\text{met}}$$

findet.

Meine Röhre hatte ungefähr denselben inneren Durchmesser (13 bis 14^{mm}), wie die des Hrn. Schneebeli (12^{mm}), und die Versuche wurden mit der gleichen Gabel c_2 (oder ut_4) angestellt. Ein schmaler Streif der Glasröhrenwand war auch hier nicht bekleidet, so daß die Einstellungen des Stempels gesehen werden konnten.

Ich lasse hier die Versuchsreihen selbst folgen, weil, wie mir scheint, die Mittel aus 10 Beobachtungen bei der geringen Genauigkeit der Einstellungen noch keinen Werth besitzen.

Tabelle XII.

Versuche in einer mit Flanell ausgekleideten Röhre.

($2r = 13 - 14^{\text{mm}}$) mit der Gabel c_2 .

$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur
148 ^{mm}	18°,0	147 ^{mm}	18°,0	149 ^{mm}	18°,1
143		145		146	
144		148		150	
147		146		148	
149		147		149	
142		150		145	
146		148		151	
146		150		151	
148		147		149	
149	18°,0	149	18°,1	146	18°,1

$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur
151 ^{mm}	18°,1	146 ^{mm}	18°,3
147		146	
149		148	
152		152	
151		146	
150		151	
148		149	
151		151	
147		150	
148	18°,3	147	18°,3

Im Mittel ergibt sich hieraus:

$$\frac{\lambda}{4} = 148,1^{\text{mm}} \text{ bei } 18^{\circ},15$$

und daraus die auf 0° reducirte Schallgeschwindigkeit:

$$v = 293,7^{\text{met.}}$$

Nimmt man aber selbst von allen Einstellungen die niedrigste, d. i.

$$\frac{\lambda}{4} = 142^{\text{mm}} \text{ bei } 18^{\circ},0,$$

so ergibt sich daraus:

$$v = 281,7^{\text{met.}},$$

also immer noch ein Werth, welcher entschieden über dem Newton'schen von:

$$270^{\text{met}}$$

liegt.

Wenn ich daher auch glaube, daß die Reibung als solche von Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit ist, so kann ich nach den obigen Versuchen doch nicht mit Hrn. Schneebeli übereinstimmen, wenn er (Pogg. Ann. Bd. 136, S. 306) sagt: »Da hier der Werth der Schallgeschwindigkeit noch weit unter den Newton'schen Werth von 270^{met} gesunken ist, so ist klar, daß die Reibung, je nach der Beschaffenheit der Röhrenwand, auch ohne Wärmeaustausch einen bedeutenden Einfluß ausüben kann.«

Endlich muß ich noch einen Punkt berühren, welcher möglicher Weise einen Einwand gegen die angewandte Beobachtungsmethode hervorrufen könnte. Man könnte

meinen, daß durch die Reflexion am Stempel die Phase der dort schwingenden Lufttheilchen nicht — wie es die Theorie annimmt — um eine einer halben Wellenlänge entsprechende GröÙe geändert wird, sondern daß hierzu noch eine Verzögerung tritt, so daß alsdann der Abstand des ersten Bauches von der Wand nicht eine Viertelwellenlänge, sondern weniger betrage, und daß in Folge dessen aus der Rechnung sich jener zu geringe Werth für die Schallgeschwindigkeit ergebe.

Dieser Annahme widersprechen indessen einmal die auf S. 112 in Tab. I mitgetheilten Versuche, bei welchen Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ gemacht wurden. Jener Fehler müßte für beide derselbe seyn und daher in der Differenz $3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4}$ verschwinden. Diese würde also einen Werth $\frac{\lambda}{2}$ geben, welcher nicht dem direct gemessenen von $\frac{\lambda}{4}$ entspräche, wie es doch bei jenen Versuchen in der That der Fall ist.

Andererseits würde es die genannte Annahme wahrscheinlich machen, daß jene Verkürzung der ersten Viertelwellenlänge von der Beschaffenheit der reflectirenden Substanz abhängig wäre. Dem aber widersprechen mehrere Versuchsreihen, die ich früher angestellt habe, und bei denen ich als reflectirende Substanz aufser Kork auch Wasser und Quecksilber angewandt habe¹⁾. Die Unterschiede blieben

1) Natürlich war es dabei nöthig, eine Reduction auf trockne Luft anzubringen. Sie geschah nach der Formel

$$\lambda_0 = \lambda_t \sqrt{\frac{1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{s}{p}}{1 + \alpha t}},$$

wo

λ_0 die Wellenlänge bei 0° und in trockner Luft,

λ_t die beobachtete Wellenlänge,

t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Scala,

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft,

s die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur von t° ,

p den Barometerstand, welcher zu 760^{mm} angenommen wurde, be-

dabei innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler. Die Versuche mit Quecksilber waren nicht sehr zahlreich; für die Reflexion an Kork aber ergab sich aus 10 Beobachtungsreihen, jede zu 10 Einstellungen, für die Gabel c_2 :

$$\frac{\lambda}{4} = 160,78^{\text{mm}} \text{ bei } 15^\circ$$

und für die Reflexion an Wasser aus einer gleichen Reihe von Beobachtungen:

$$\frac{\lambda}{4} = 160,61^{\text{mm}} \text{ bei } 15^\circ.$$

Jene Annahme verliert also auch hierdurch an Wahrscheinlichkeit.

Ich möchte nicht unterlassen, hier noch einer eigenthümlichen Erscheinung, die mir mehrfach entgegen getreten ist, Erwähnung zu thun.

Ich habe, als die erwähnte Arbeit von Quincke über Interferenzröhren (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 177) erschien, mitunter Zweifel darüber aussprechen hören von Physikern und Laien, ob die Anschauungen, welche dieser Arbeit zu Grunde liegen, der Wirklichkeit entsprächen. Es meinten viele Personen, man höre durch die Interferenzröhren nicht die Octave des betreffenden Tones, sondern einen ganz anderen Ton. Ich selbst gestehe, daß mir zuerst der Gedanke kam, es möchte hier durch einen ganz eigenthümlichen, vor der Hand nicht zu erklärenden Vorgang ein ganz anderer Ton erzeugt werden; ich glaubte nämlich anstatt der Octave einen Ton zu hören, der etwa um einen halben Ton höher war, als der Grundton. Ich überzeugte mich indessen von meinem Irrthum, indem ich die Töne, die ich im einen und anderen Falle hörte, leise mitsang und nun bemerkte, daß in beiden Fällen derselbe Ton erklang, nur schwächer, wenn Interferenz stattfand, so daß in diesem Falle die Octave deutlicher hervortrat.

deutet. Auch wenn Kork oder Quecksilber die reflectirende Substanz war, wandte ich damals diese Correction an; ich hatte nämlich die Röhrenwände immer mit Wasser besprengt, so daß anzunehmen war, daß der Wasserdampf in der Röhre das Maximum der Dichte besitze.

Eine ganz ähnliche Gehörstäuschung erreichte ich, indem ich eine Flasche mit dem Eigenton c_1 vor eine tönende Gabel c_1 hielt; dann tritt der Grundton voller hervor und die Octave verschwindet; zuerst aber schien mir dadurch die Tonhöhe um einen halben Ton zu sinken.

Es war mir möglich, diese Beobachtung, aufser an mir selbst, an mehreren Bekannten und Schülern anzustellen, und ich fand, dafs ein grosser Theil derselben — und zwar namentlich musikalisch gut begabte Personen — sich in gleicher Weise täuschten, wie mir dies zuerst ergangen war. Forderte ich sie dann auf, den Ton in beiden Fällen, mit und ohne Flasche, mitzusingen, so überzeugten sich die meisten von ihrem Irrthum und gaben nur einen Unterschied des Klanges an wie O und U , — ein Unterschied, den auch wenig musikalische Ohren wahrzunehmen leicht im Stande sind.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dafs das unbefangene Ohr ein Schwächerwerden des Grundtones verbunden mit einem Hervortreten der Octave als ein Steigen um etwa einen halben Ton auffassen kann, und dafs man in diesem Falle erst einer gewissen Reflexion bedarf, um die richtige Bedeutung jener Klangänderung wahrzunehmen.

Als Ergebnifs der vorliegenden Untersuchung läfst sich Folgendes zusammenfassen:

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist in Röhren geringer, als im unbegrenzten Raume und dabei abhängig:

- 1) von der inneren Oberfläche der Röhre,
- 2) von der Grösse des Röhrenquerschnittes derart, dafs der Verlust an Schallgeschwindigkeit — wenigstens in engen Röhren — umgekehrt proportional dem Röhrendurchmesser ist.
- 3) von der Höhe der Töne derart, dafs sie geringer ist für tiefe, als für hohe Töne.

Dagegen entspricht die Schallgeschwindigkeit in Röhren nicht der von Kirchhoff berechneten Formel:

$$v = a \left(1 - \frac{\gamma}{2r \sqrt{n n}} \right),$$

weil der Verlust an Schallgeschwindigkeit nicht, wie es diese Formel verlangt, umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl ist. Es scheint vielmehr, als ob dieser Verlust umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Schwingungszahl wäre.

Berlin, im Juni 1869.

IV. *Ueber die Brechungsindices und die Dispersion undurchsichtiger Körper;* von *W. Wernicke*.

Zur Auffindung der Brechungsindices von Körpern, welche in solcher Dicke, wie sie zur directen Bestimmung mittelst der prismatischen Ablenkung erforderlich ist, undurchsichtig erscheinen, hat man bisher verschiedene indirecte Methoden in Anwendung gebracht. Die in den meisten Fällen benutzte ist die Bestimmung des Winkels der stärksten Polarisation oder des ihm nahe liegenden Haupteinfallswinkels ¹⁾ der Substanz, dessen Tangente man gleich dem Brechungsindex annimmt. Allein abgesehen von den Widersprüchen, auf welche die Vergleichung der nach dieser Methode bestimmten Brechungsexponenten der Metalle mit einer andern Bestimmungsweise führt, ist die Beobachtung des Polarisationswinkels sehr unsicher: selbst bei durchsichtigen Substanzen mit starker Brechung erhält man zuweilen Resultate, die schon in der ersten Decimale vom richtigen, durch die prismatische Ablenkung ermittelten, Werthe abweichen ²⁾. — Dieselbe Unsicherheit tritt in noch höherem Maasse bei dem von Wollaston benutzten Verfahren der Bestimmung der Brechung mittelst der totalen Reflexion ein; die meisten

1) *Haughton, Phil. Trans. CLIII, 81 bis 125.*

2) *Cf. de Sénarmont, Ann. de Chim., Ser. II, t. LXVIII, p. 337.*

undurchsichtigen Körper mit grossem Brechungsvermögen liefern, mit der Hypotenusenfläche des Prisma's in Berührung gebracht, gar keinen bestimmten Gränzwinkel der totalen Reflexion. — Noch weniger anwendbar ist das von Arago benutzte Verfahren, mittelst dessen derselbe nach den Formeln von Poisson aus dem Verhältniss der bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtmenge zu der durchgegangenen den Brechungsexponenten des Quecksilbers zu 5,829 bestimmt hat; wendet man dies Verfahren auf Silber an, welches etwa 95 Proc. Licht reflectirt, so findet man den Brechungsindex $= 71,8$, während die Methode des Polarisationswinkels nur den Werth 4,8 liefert. — Eine vierte, in neuerer Zeit von Quincke¹⁾ ausgeführte Methode, zufolge welcher man die Geschwindigkeit des Lichtes im Metall durch die Fransenverschiebung bestimmt, welche zwei interferirende, ein directes und ein durch eine dünne Lamelle des Metalls gehendes, Lichtbündel hervorbringen, hat die Brechungsindices einiger Metalle in Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Formeln, aber im Gegensatz zu den Ergebnissen der Methode des Polarisationswinkels, kleiner als 1 geliefert. — Alle diese Methoden sind indess höchstens anwendbar, um im günstigsten Falle eine annähernde Vorstellung von der Grösse der mittleren Brechung zu geben; für die Bestimmung der Dispersion ist keine, auch nur zur Ermittlung von Näherungswerthen, geeignet.

In der vorliegenden Arbeit stelle ich eine Methode dar, welche die Bestimmung der Brechungsindices und der Dispersion einer grossen Anzahl derjenigen Gruppe von Körpern gestattet, welche den Metallen im Grade der Undurchsichtigkeit am nächsten stehen, wie die Protoxyde, Oxyde, Superoxyde und die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen der schweren Metalle. Die Methode beruht darauf, dass sich die genannten Substanzen auf die eine oder andere Weise in gleichmässigen dünnen Schichten herstellen lassen,

1) Monatsber. d. Berl. Acad. 1868, S. 125.

welche mit der Dicke der Schicht variirende Interferenzfarben zeigen. Untersucht man diese Farben mit dem Spectroskop, so erhält man Spectra mit abwechselnd hellen und dunkeln Streifen, aus deren Anzahl und Lage sich die Wellenlänge des Lichtes in der Substanz, also der Brechungsindex nicht nur *en bloc*, sondern auch für die verschiedenen Farben oder Fraunhofer'schen Linien ableiten läßt. Die Genauigkeit der Resultate, welche diese Methode liefert, hängt bei der ziemlichen Vollkommenheit der Herstellungsmethoden der dünnen Schichten fast nur von der Empfindlichkeit der Wage ab, welche zur Bestimmung der Dicke der Schichten jedem indirecten Verfahren vorzuziehen ist.

I.

Für die Bestimmung der Wellenlänge aus der Lage der Maxima oder Minima im Spectrum ist es zunächst nothwendig, die zwischen diesen Größen bestehenden Gleichungen mit Rücksicht auf elliptische Polarisation und Absorption herzuleiten. Da sich die Interferenzstreifen im Spectrum am besten im reflectirten Lichte bei senkrechter Incidenz beobachten lassen, so stelle ich die vollständigen Formeln nur für diesen Fall auf.

Ist ε die Dicke der auf einem Metall befestigten dünnen Schicht der zu untersuchenden Substanz, so ist nach der Theorie der Farben dünner Blättchen die Intensität des bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtes:

$$I_r = \frac{(r + \varrho)^2 - 4r\varrho \sin^2 D}{(1 + r\varrho)^2 - 4r\varrho \sin^2 D} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1).$$

In diesem Ausdruck bedeuten r und ϱ die Amplituden des von der Schicht in Luft und von dem Metall in die Schicht reflectirten Lichtes, wenn die einfallende Lichtmenge = 1 gesetzt ist. r ist stets, ϱ nur dann positiv, wenn der Brechungsindex der Schicht zwischen denjenigen der beiden Gränzmedien, für gewöhnlich Luft und Metall, liegt; ϱ ist

negativ, wenn derselbe grösser oder kleiner als jeder von beiden ist. Die Grösse D ist $= \left(\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} \right) \frac{2\pi}{\lambda}$, worin λ die Wellenlänge des Lichtes in der Substanz und δ_1 resp. δ_2 die Verzögerungen bezeichnen, welche das Licht bei der Reflexion an der Metallfläche, resp. der Reflexion und Brechung an der Gränzebene der Substanz und Luft erleidet.

Die Formel (1) setzt voraus, dass die Substanz der dünnen Schicht vollkommen durchsichtig ist; um sie auch für solche Körper anwendbar zu machen, welche das Licht schon in geringer Dicke merklich absorbiren, muss der Absorptionscoefficient eingeführt werden. Bezeichne k die durch eine Schicht von der Dicke 1 durchgehende Lichtmenge, so ist nach dem von Herschel und Brewster angegebenen und seitdem von Bunsen, Roscoe und Anderen bestätigten Absorptionsgesetze die Quantität des aus einer Schicht von der Dicke ε austretenden Lichtes $= k^\varepsilon$. Berücksichtigt man bei der Ableitung der Formel (1), dass die Amplitude bei jedem Hin- und Hergang des Lichtes durch die Schicht auf k' geschwächt wird, so erhält man für die reflectirte Lichtstärke den Ausdruck:

$$I_r = \frac{(r + \rho k^\varepsilon)^2 - 4r\rho k^\varepsilon \sin^2 D}{(1 + r\rho k^\varepsilon)^2 - 4r\rho k^\varepsilon \sin^2 D} \quad . \quad . \quad (2).$$

Das erste Differential dieser Grösse nach ε liefert als gemeinsame Bedingung für die Maxima und Minima der Lichtintensität die Gleichung

$$0 = \sin^4 D$$

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{16r^2\pi^2(1-\rho^2k^{2\varepsilon})^2 + r(1+\rho^2k^{2\varepsilon}) \{ r(1+\rho^2k^{2\varepsilon}) + \rho(1+r^2)k^\varepsilon \} \lambda^2 \cdot \log^2 k}{16r^2\pi^2(1-\rho^2k^{2\varepsilon})^2 + r^2(1+\rho^4k^{2\varepsilon})^2 \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k} \sin^2 D \\ & + \frac{1}{4} \cdot \frac{\{ r(1+\rho^2k^{2\varepsilon}) + \rho(1+r^2)k^\varepsilon \}^2 \lambda^2 \cdot \log^2 k}{16r^2\pi^2(1-\rho^2k^{2\varepsilon})^2 + r^2(1+\rho^2k^{2\varepsilon})^2 \cdot \log^2 k} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

aus welcher sich für die *Minima*:

$$\sin^2 D = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k + \sqrt{1 + \beta \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k}}{1 + \gamma \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k} \right) \quad . \quad (4).$$

ergiebt, worin die Quadratwurzel den positiven Werth hat und die Coefficienten α , β , γ folgende sind:

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha &= \frac{(1 + \varrho^2 k^{2\varepsilon}) \left(1 + \frac{\varrho}{r} + \varrho r + \varrho^2 k^{2\varepsilon}\right)}{16 \pi^2 (1 - \varrho^2 k^{2\varepsilon})^2} \\
 \beta &= \frac{1 - \frac{\varrho^2}{r^2} - r^2 \varrho^2 k^{2\varepsilon} + \varrho^4 k^{4\varepsilon}}{16 \pi^2 (1 - \varrho^2 k^{2\varepsilon})^2} \\
 \gamma &= \frac{(1 + \varrho^2 k^{2\varepsilon})^2}{16 \pi^2 (1 - \varrho^2 k^{2\varepsilon})^2}
 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) zeigen, daß der Einfluß der Absorption nur dann ein merklicher ist, wenn der natürliche Logarithmus des Absorptionscoefficienten k einen dem reciproken Werthe der Wellenlänge λ äquivalenten Werth hat. Für alle Körper, welche bei der Dicke von 4λ für Licht von der Wellenlänge λ noch merklich durchsichtig sind, verschwinden bei der Kleinheit der Coefficienten α , β , γ in der Gleichung (4) die mit λ^2 multiplicirten Glieder fast völlig, und $\sin D$ erhält für die Minima der Lichtintensitäten die Werthe $+1$ und -1 , d. h. es wird das Argument D oder $\left(\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2}\right) \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$ gleich einem beliebigen Vielfachen von π ; mithin

$$\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo m jede ganze positive Zahl seyn kann. Die Größen δ_1 und δ_2 sind experimentell vermittelt der Formeln, welche die Theorie der elliptischen Polarisation liefert, nicht mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen; wenn sie es aber auch wären, so müßte man dennoch, um einen möglichst genauen Werth von λ zu erhalten, nach folgendem Raisonnement beobachten. Seyen ε_1 und ε_2 zwei Werthe von ε , welche der Gleichung (6) genügen, und m_1 und m_2 die dazugehörigen von m , so liefert die Subtraction, da δ_1 und δ_2 in beiden Fällen dieselben bleiben,

$$\lambda = 2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{m_2 - m_1} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Nach dieser Formel sind die Unterschiede der Dicken ε_2 und ε_1 der Schicht, für welche die Minima der Lichtinten-

sitäten auftreten, der Wellenlänge proportional, was sich durch die Beobachtungen verificiren läßt.

Die Beobachtungen werden nun in folgender Weise angestellt. Hat man nach irgend einer der unten angegebenen Methoden eine dünne Schicht des zu untersuchenden Körpers hergestellt und betrachtet dieselbe im reflectirten Licht durch das Spectroskop, so erscheint anfangs das Sonnenspectrum unverändert im Gesichtsfelde; wenn die Schicht jedoch schon eine gewisse Dicke erreicht hat, so erscheint zuerst ein dunkler Streifen im brechbareren Ende, welcher bei wachsender Dicke der Schicht durch das Spectrum wandert und nach einer bestimmten Zeit an der ursprünglichen Stelle wieder zum Vorschein kommt. Läßt man die Dicke der Schicht noch weiter zunehmen, so treten allmählig zwei, drei und mehr dunkle Streifen an verschiedenen Stellen des Spectrums auf. Die Streifen nehmen an Schärfe zu und sind namentlich wenn mehr als drei zugleich vorhanden sind, zuweilen so schwarz, daß man directes Sonnenlicht anwenden muß, um die darunter liegenden Fraunhofer'schen Linien zu erkennen; im Allgemeinen genügt Wolkenlicht, um ihre Lage im Spectrum festzustellen. Will man nun die Wellenlänge des Lichts in der Substanz für irgend eine Fraunhofer'sche Linie bestimmen, so läßt man die Schicht so stark werden, daß ein dunkler Minimalstreifen an dieser Stelle zum Vorschein kommt, tarirt die Schicht mit ihrem Träger auf einer für kleine Belasungen möglichst empfindlichen Waage, und verstärkt sie alsdann so lange bis der Streifen zum 2., 3. oder 4. usw. Male an derselben Stelle des Spectrums erscheint. Die Gewichtszunahmen geben die Größen $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_4 - \varepsilon_1$ usw., und die Differenzen $m_2 - m_1$ haben für diese Fälle die Werthe 1, 2, 3. Bei einiger Erfahrung hält es nicht schwer, die Zunahme der Schichten durch die Zeit zu bestimmen und auf diese Weise im Voraus den Moment zu erhalten, in welchem die Minima wieder an derselben Stelle im Spectrum zum Vorschein kommen.

Ist p die durch die Waage bestimmte Gewichtszunahme

der Schicht, nachdem ein Minimum m Mal eine bestimmte Fraunhofer'sche Linie passiert hat, s das specifische Gewicht, o die Oberfläche der Schicht, so ist der Brechungsindex der Substanz für die betreffende Linie

$$n_a = \frac{m \cdot s \cdot o \cdot l_a}{2p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8),$$

wenn l_a die Wellenlänge des Lichts in Luft für jene Linie bezeichnet.

II.

Zur Erzeugung der dünnen Schichten bieten sich bei verschiedenen Substanzen oft mehrere Methoden dar; dieselben sind jedoch nicht immer für die Herstellung guter Interferenzschichten brauchbar. Durch Erhitzen von Eisen an der Luft erhält man z. B. sehr dünne Schichten von Eisenoxyduloxyd, einem Körper, welcher auf electrolytischem Wege dargestellt, deutliche Interferenzspectra und schöne Farben liefert. Versucht man jedoch die dünne, nur die erste matte Farbenreihe zeigenden, durch Erwärmen des Eisens erhaltenen Schichten durch weiteres Erhitzen zu verstärken, so bekommt man weder die schönen Farben der zweiten Reihe, noch überhaupt Interferenzstreifen im Spectroskop. Der Grund hiervon ist leicht nachzuweisen; die durch Erhitzen erhaltenen Schichten sind nur an der Oberfläche reines Oxyduloxyd, im Innern erhalten sie weniger Sauerstoff: von einem Körper aber, welcher von der Oberfläche aus nach dem Innern zu continuirlich seinen Brechungsindex ändert, kann man die in Rede stehenden Interferenzerscheinungen nicht erwarten.

Die besten Interferenzschichten erhält man durch passende Einwirkung chemischer Agentien auf dünne Metallschichten, oder durch Electrolyse. Ich habe nach beiden Methoden zahlreiche Interferenzschichten hergestellt, beschränke mich aber hier auf die letztere, welche namentlich für die Sauerstoffverbindungen der schweren Metalle geeignet ist.

Nobili (Pogg. Ann. Bd. X) hat eine große Anzahl von

Flüssigkeiten beschrieben, deren Electrolyse farbige Ringe auf Platten von Gold, Platin und anderen Metallen liefert; allein dieselben sind für die Darstellung von Interferenzschichten nicht zu verwerthen. Es läßt sich nämlich leicht nachweisen, daß die Ringe, welche er an positiven Polplatten von Silber, Kupfer, Zink, Wismuth erhielt, aus den Sauerstoffverbindungen dieser Metalle bestehen und durch Oxydation der Platten durch den electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff erzeugt sind, von der Substanz des angewandten Electrolyten aber gar nichts enthalten. Hätte Nobili statt der verschiedenen Lösungen verdünnte Schwefelsäure oder Alkalilösung genommen, so würde er bei entsprechender Stromstärke dieselben Ringe erhalten haben. Nur die wenigen Niederschläge, welche er auf Gold oder Platin erhielt, machen hiervon eine Ausnahme. — Ich stelle im Folgenden die Methoden dar, wie man die für die optischen Untersuchungen brauchbaren Interferenzschichten am zweckmäßigsten erhält und wie man ihre optischen Constanten und ihr specifisches Gewicht bestimmt.

1. Kupferoxydul.

Zur Herstellung der Interferenzschichten dieses Körpers kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. In beiden Fällen dient als Zersetzungsflüssigkeit eine Auflösung von 30^{gr} Natronhydrat, 60^{gr} Seignette Salz und 25^{gr} Kupferviol in 500 CC. Wasser. Wendet man als Kathode ein, etwa 1 Quadratdecimeter großes dünnes Platinblech und als Anode zwei ¹⁾ in der Entfernung von 2 Centimetern auf beiden Seiten vom Mittelpunkte des Bleches abstehende Kupferspitzen (jede von einigen Quadratmillimetern Ober-

1) Ich muß hier bemerken, daß die Gesetze der Stromvertheilung in festen Leitern für diese und ähnliche Flüssigkeiten gar nicht anwendbar sind; der Einfluß der Polarisation ist ein so überwiegender, daß selbst bei Anwendung einer Spitze beide Seiten der Kathode sich fast gleichmäßig färben. Es ist dies um so mehr der Fall, je schwächer die Stromstärke ist und je langsamer die Zersetzung vor sich geht.

fläche), so wird durch den Strom eines kleinen ¹⁾ Bunsen'schen Elements nur so viel Wasserstoff auf dem Platinblech verdichtet, daß derselbe das Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag. Man kann anfangs die Oberfläche der Anode etwas größer nehmen, weil der erste Niederschlag langsamer erfolgt; später verkleinert man die Anode bis zur angegebenen Größe, um sicher zu seyn, daß kein metallisches Kupfer neben dem Oxydul reducirt wird. Nimmt man die Anode zu groß, so erhält man zwar anfangs reines Oxydul, später aber reducirt der dichter auftretende Wasserstoff das Oxyd ganz oder theilweise zu Metall. Die Gränze beider Processe ist jedoch eine ziemlich weite, und außerdem lassen sich auch die geringsten Spuren metallischen Kupfers durch aufgelegtes Jod erkennen, welches das Oxydul völlig unverändert läßt, während es das Metall sofort in Jodür verwandelt.

War die Oberfläche des Platins hinreichend rein (die Reinigung geschieht am besten durch Reiben mit Leinwand unter Sodalösung und dadurch, daß man die Platte einige Zeit als Kathode in einer Alkalilösung electrolytisch mit Wasserstoff bedeckt), so erscheinen die Farben bald in der Reihenfolge: gelb, braun, purpur, blau usw. ²⁾ und wiederholen sich innerhalb einiger Stunden drei bis vier mal ziemlich unverändert; bei weiter zunehmender Dicke wechseln nur blafsgrün und blaßroth, welche nach etwa 5 bis 6 Stunden in einander übergehen und ein dem metallischen Kupfer täuschend ähnliches blasses Braunroth bilden. Betrachtet man die Schicht alsdann mit dem Spectroskop, so zeigen sich zwischen den Fraunhofer'schen Linien *F* und *B* vier

1) Der Widerstand der alkalischen Kupferlösung ist so bedeutend, daß ein Stückchen Kupfer oder Zinkdraht dieselbe Wirkung liefern, wie ein großes Daniell'sches Element, wenn man in beiden Fällen gleiche Erregungsflüssigkeiten anwendet.

2) Alle untersuchten Substanzen zeigen zuerst die Farben der Newton'schen Ringe im durchgehenden Licht, wenn die Reflexion von einem Metall stattfindet.

dunkle Streifen. Man kann indeß die Schicht mehr als doppelt so stark werden lassen und alsdann in dem genannten Intervalle 8 bis 9 Minimalstreifen erhalten. Ein solches Spectrum ist wegen der Begrenzung der dunklen Streifen durch die starken Lichtintensitäten der Maxima weit brillanter als ein gewöhnliches Absorptionsspectrum. Am prächtigsten wird das Spectrum sowohl wie die Farben, wenn die Reflexion von Silber stattfindet; man benutzt für diesen Zweck als Träger der Schicht am besten dünn versilbertes Glas, welches hinreichend gut leitet und überdies die Untersuchung der Schichten im durchgehenden Lichte ermöglicht.

Die Befreiung der Oberfläche des Platins von Verunreinigungen, welche der Bildung einer gleichförmigen Schicht besonders hinderlich sind, gelingt am leichtesten, wenn man dieselbe mittelst einer *alkalischen* Kupferlösung vorher verkupfert. Statt des Platins wendet man ferner mit Vortheil gewöhnliches Stanniol an, das man vor der Verkupferung nur oberflächlich durch Anhauchen und Putzen mit einem mit wenig Schlämmkreide bestäubten Leinwandballen reinigt. Das Verkupfern des Stanniols geschieht durch den Strom eines schwach geladenen Bunsen'schen Elementes in einer alkalischen Kupferlösung; das Stanniolblatt bedeckt sich gleichmäßig mit einem glänzenden Kupferüberzuge und mit verdichtetem Wasserstoff, welcher, zugleich mit dem Kupfer niedergeschlagen, weit besser an der Platte haftet als ohne dieses, d. h. wenn man das Stanniol in Natronlösung durch den Strom mit Wasserstoff bedecken würde. Nach 10 bis 15 Minuten unterbricht man den Strom und hängt das verkupferte Stanniol sogleich, ohne abzuspülen, in die oben beschriebene Kupferlösung. Die Reduction durch den an der Platte haftenden Wasserstoff beginnt bald; das Kupfer färbt sich allmählich schön goldgelb, roth, blau, fast weiß, grünlich gelb und wieder goldgelb. Die Zeit, während welcher sich diese Farben entwickeln, beträgt etwa 50 Minuten; die Entwicklung schreitet zwar langsam noch weiter fort; man unterbricht sie aber am besten bei dem zweiten

Goldgelb, wo im Spectroskop ein Minimum in der Nähe der Linie *F* erscheint, und bedeckt die Platte lieber, wenn man sogleich stärkere Schichten haben will, von neuem mit Wasserstoff. Hierzu wendet man am besten eine Natronlösung vom spec. Gew. 1,035 an, welche vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist; ist die Lauge oder der Strom zu stark, so kann das Kupferoxydul zu Kupfer reducirt werden. Bei den angegebenen Daten genügen 10 Minuten, um die Kupferoxydulschicht mit einer Wasserstoffschicht zu bedecken, welche innerhalb einer Stunde aus der Kupferlösung eine Schicht Oxydul von der Dicke einer halben Wellenlänge reducirt.

Dieses Verfahren kann nebenbei als bequemer Vorlesungsversuch dienen, um den an der Oberfläche eines Metalls verdichteten Wasserstoff sichtbar zu machen, und die Menge desselben quantitativ zu bestimmen.

Zur Ausmittlung des specifischen Gewichts des Kupferoxyduls wurde das absolute Gewicht sowie der Gewichtsverlust eines Platinbleches im Wasser durch mehrfache Versuche bestimmt, und dasselbe alsdann mit einer (durch 12 bis 36 stündige Einwirkung des Stroms erhaltenen) stärkeren Oxydulschicht überzogen. Wenn die Schicht undurchsichtig wird, so geht die Kupferfarbe in ein dunkles Violet über; die geringsten Spuren von metallischem Kupfer, welche in Folge eines zu starken Stromes etwa beigemengt seyn könnten, würden das schöne Violet in ein häßliches Schwarzbraun verändern. Hat die Schicht die gewünschte Dicke erreicht, so wird das absolute Gewicht und der Gewichtsverlust der ganzen Platte bestimmt. Aus vier, mit Schichten von verschiedener Dicke angestellten und in ihren Resultaten fast völlig übereinstimmenden Versuchen ergab sich die Dichtigkeit des Kupferoxyduls (bei 15° C.)

$$s = 5,975.$$

Zur Bestimmung der Brechungsindices wurde ein rechteckiges Stanniolblatt mit den Seiten 10,72 und 7,76 Centim. verkupfert und dann auf demselben eine gleichmäßige Schicht von Kupferoxydul befestigt.

Die Gewichtszunahme betrug, nachdem der Minimalstreifen 11 mal durch die Linie *F* gegangen war, 0,08975^r und nach 7 maligem Durchgange des Streifens durch die Linie *C*, 0,08970^r. Aus diesen Zahlen berechnen sich mit Zugrundelegung der Gleichungen (8) und (9) und der Fraunhofer'schen Zahlen für die Wellenlängen jener Linien in Luft die Brechungsexponenten für *F* und *C* zu 2,963 und 2,558.

Ein zweites rechteckiges Stanniolblatt, dessen Gesamtoberfläche 18230 Quadratmillimeter betrug, lieferte für die Linien *E* und *D* nach 9 maligem resp. 6 maligem Durchgange des Minimalstreifens berechnet, für die Brechungsindices jener Linien die Zahlen 2,816 und 2,705.

Eine dritte Platte von 21946 Quadratmillimeter Fläche gab für *B* den Werth 2,534, so daß die Brechungsindices des Kupferoxyduls (Cu_2O) die folgenden sind

Fraunhofer'sche Linie	Brechungsindex
<i>B</i>	= 2,534
<i>C</i>	2,558
<i>D</i>	2,705
<i>E</i>	2,816
<i>F</i>	2,963.

Die Brechung wie die Dispersion des Kupferoxyduls ist demnach, wenn man von den zweifelhaften Bestimmungen der Brechungsexponenten der Metalle absieht, die größte, welche bis jetzt bei einem festen Körper beobachtet ist.

2. Bleisuperoxydhydrat.

Bekanntlich erhält man durch electrolytische Zersetzung einer Lösung von Bleioxyd-Kali am positiven Pole eine Reihe von Farben, welche gewöhnlich zur Darstellung der Nobili'schen Ringe benutzt werden. Die zu diesem Zweck dienende Lösung bereitet man durch Kochen von Bleiglätte mit starker Alkalilauge. Da indess auf diese Weise verhältnismäßig wenig Blei in Lösung geht und überdies das Arbeiten mit den stark alkalischen Flüssigkeiten Uebelstände mit sich führt, so stellt man bequemer und zweckmäßiger die Lösung auf folgende Weise dar. 50 Grm. essigsaures

Blei werden, in Wasser gelöst, in eine aus 50 Gr. Weinstein und 35 Grm. Natronhydrat bereitete Auflösung unter Umrühren gegossen, und nach dem Verschwinden des entstandenen Niederschlages bis zu 500 CC. mit Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit giebt auch dann noch gute Resultate, wenn bereits durch den electrolytischen Proceß drei Viertel des Blei's ausgefällt ist.

Als positive Electrode habe ich stets ein etwa 1 Quadratdecimeter großes Platinblech benutzt, was für Messungen vorzuziehen ist, da andere Metalle durch den activen Sauerstoff oxydirt werden können; den negativen Pol bilden zwei kleinere, symmetrisch zu beiden Seiten des Platinbleches in gleichen Entfernungen mit den Rändern stark abwärts gebogene, Platten von Blei oder Platin; dieß System läßt sich nach Isolirung der Zuleitungsdrähte leicht so reguliren, daß die positive Platinplatte gleichmäßig gefärbt wird. Bei diesen Dimensionen des Apparates genügt ein kleines schwach geladenes Bunsen'sches Element zur Erzeugung der Schichten.

Der die Interferenzfarben gebende Körper scheint allgemein für Bleisuperoxyd gehalten worden zu seyn; allein das weit geringere specifische Gewicht (die Angaben der Dichtigkeit von Pb O_2 variiren zwischen 8,903 und 8,933), das ich übereinstimmend aus mehreren Versuchen fand, veranlaßten mich, denselben näher zu untersuchen. Es ergab sich, daß die farbigen Schichten auf der positiven Polplatte, was für Lösungen man auch anwendet, niemals Pb O_2 sind, sondern ein Hydroxyd von bestimmter Zusammensetzung, welches sein Wasser erst in höherer Temperatur und nur schwierig vollständig verliert, ohne daß zugleich etwas Sauerstoff entweicht. In dickerer Schicht bildet es einen compacten, glänzend blauschwarzen Körper, welcher fest am Platinbleche haftet und gar nicht hygroskopisch ist, so daß sich sein specifisches Gewicht leicht bestimmen läßt. Als Mittel aus drei in ihren Resultaten sehr wenig abweichenden Bestimmungen ergab sich die Dichtigkeit des Bleisuperoxydhydrats

$$s = 6,169,$$

also eine Zahl, die von dem specifischen Gewicht des wasserfreien Bleisuperoxyds sehr verschieden ist.

Für die Untersuchung der Brechung und Dispersion ist es zweckmässig, das Spectroskop vor dem mit parallelen Glaswände versehenen Zersetzungsapparat aufzustellen; man kann auf diese Weise, da die Flüssigkeit farblos ist, das Wandern der Interferenzstreifen im Spectrum beobachten und im geeigneten Zeitmoment den Strom unterbrechen. Die Farben bilden sich weit schneller als beim Kupferoxydul; man regulirt die Stromstärke so, dass die Schichten innerhalb 7 bis 10 Minuten oder noch längerer Zeit um eine halbe Wellenlänge zunehmen. Bei zu schnellem Wachsen wird die Schicht bei grösserer Dicke spröde und die Farben haben nicht ihre volle Reinheit.

Während beim Kupferoxydul noch für Licht von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie *F* die Minimalstreifen deutlich beobachtet werden können, so ist dies beim Bleisuperoxydhydrat schon nicht mehr für die Linie *E* der Fall; im ganzen brechbareren Theile des Spectrums ist keine Spur von Interferenzstreifen zu bemerken, während dieselben im gelben und noch mehr im rothen Theile mit grosser Schärfe auftreten. Man muss daraus schliessen, dass der Körper selbst in Schichten von der Dicke einer oder mehrerer Wellenlängen nur für gelbe und rothe Strahlen durchsichtig ist.

Zur Bestimmung des Brechungsindex für die Linie *D* wurde ein dünnes Platinblech von der Gesamtoberfläche 13570 Quadratmillimeter in den Zersetzungsapparat gebracht, und nachdem dasselbe vorher tarirt war, ein 15 maliger Durchgang eines Minimalstreifens durch jene Linie beobachtet. Die Gewichtszunahme dieser 15 halbe Wellenlängen starken Schicht betrug 0,1660 Mgr.; demnach ist der Brechungsindex zufolge der Formel (9)

$$n_D = \frac{15 \cdot 13570 \cdot 6,169 \cdot 0,0005888}{2 \cdot 0,1660} = 2,229.$$

Für die Linie *C* ergab eine ähnliche Beobachtung den Werth $n(C) = 2,010$. — Hat die Schicht eine Dicke von

24 halben Wellenlängen (D) erreicht, so erscheinen von D ab im rothen Theile des Spectrums sechs Minimalstreifen, deren letzter fast genau mit der Linie B zusammenfällt. Während ein Minimum von D nach B wandert, nimmt die Dicke der Schicht um etwa $\frac{1}{4}\lambda(D)$ zu, so daß 19 Wellenlängen $\lambda(B) = 23,5 \lambda(D)$ sind. Hieraus bestimmt sich $n(B) = 1,802$. Die letztere Betrachtung kann als Controlle der directen Bestimmung durch die Wägung dienen.

Die Zahlen $n(D) = 2,229$

$n(C) = 2,010$

$n(B) = 1,802$

zeigen, daß zwar die Brechung beim Bleisuperoxydhydrat geringer, die Dispersion aber noch etwas bedeutender als beim Kupferoxydul ist.

3. Mangansuperoxydhydrat.

Die Interferenzschichten dieses Körpers werden am besten durch Electrolyse sehr verdünnter neutraler Lösungen von Manganoxydulsalzen erhalten; 12 Grm. Chlormangan mit 8 Grm. essigsaurem Salz in 500 CC. Wasser gelöst, liefern eine Flüssigkeit, welche, selbst wenn schon ein großer Theil des Mangans durch den electrolytischen Proceß ausgeschieden ist, noch immer gute Resultate giebt. Concentrirte Lösungen sind gar nicht anwendbar; auch die Flüssigkeiten, welche Nobili (diese Ann. Bd. X) und Böttger (Bd. L) für die Darstellung der Farbenringe benutzt haben, sind noch zu concentrirt. Man nimmt als Stromerreger ein schwach geladenes Element und den beim Bleisuperoxydhydrat beschriebenen Zersetzungsapparat; da die Flüssigkeit farblos ist, kann man das Fortrücken der Interferenzstreifen während der Operation durch das Spectroskop beobachten. Man richtet die Stromstärke am besten so ein, daß die Schicht innerhalb 15 bis 30 Minuten um eine halbe Wellenlänge wächst; bei zu schnellem Wachsen wird die in größerer Dicke glänzend blauschwarz erscheinende Schicht sehr spröde und bekommt durch Temperaturveränderung, namentlich beim Abspülen mit kaltem Wasser, leicht Risse.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts habe ich Schichten von mehr als 100 Wellenlängen Dicke und dem absol. Gew. von ungefähr 0,5 Grm. hergestellt; aus zwei übereinstimmenden Versuchen ergab sich die Dichtigkeit bei 13° C.

$$s = 2,542.$$

Der Körper ist nicht Mn O_2 , sondern, wie alle Körper dieser Gruppe, ein Hydrat, welches auch unter der Luftpumpe sein Wasser nicht verliert. Er ist für grüne und blaue Strahlen nur in ganz dünnen Schichten von 1 bis 2 Wellenlängen noch durchsichtig, so daß man Minimalstreifen in *E* und *F* bemerken kann; bei größerer Dicke treten dieselben nur im Gelb und Roth auf. Das Minimum in *F* ist jedoch schon so breit und verwaschen, daß sich daraus die Wellenlänge mit dem einfachen Spectroskop ohne Anwendung photometrischer Hilfsmittel nicht sicher bestimmen läßt. Für die Linien *E*, *D*, *C* habe ich nach den im Vorigen beschriebenen Methoden die Werthe

$$n(E) = 1,944$$

$$n(D) = 1,862$$

$$n(C) = 1,801$$

erhalten.

III. Allgemeine Folgerungen.

Außer den im Vorigen genauer beschriebenen Körpern habe ich noch eine ganze Anzahl Interferenzschichten auf electrolytischem und chemischem Wege hergestellt, welche sich gleich den beschriebenen durch eine ungewöhnlich starke Dispersion auszeichnen. Die Untersuchung dieser Körper hat ergeben, daß allen Körpern von starker Dispersion optische Eigenschaften gemeinsam sind, welche für die Theorie des Lichtes von Interesse zu seyn scheinen.

Man weiß aus der Erfahrung, daß Dispersion und Absorption mit einander in Beziehung stehen, und Cauchy hat in seinem *Mémoire sur la dispersion de la lumière* eine Gleichung aufgestellt, in welcher diese Beziehungen implicite enthalten sind. Die Discussion dieser Gleichung, deren

eine Seite eine unendliche Reihe ist, bietet Schwierigkeiten dar; man (Cauchy, *Mém. sur la disp.* und Christoffel, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 27 bis 45) hat sich damit begnügt, die beiden ersten Glieder der Reihe beizubehalten und die übrigen fortzulassen. Diefs würde, wie Hr. Christoffel gezeigt hat, gestattet seyn. wenn in jedem Falle die Wirkungssphäre im Vergleich zur Wellenlänge verschwindend klein wäre. Dafs letztere Annahme indess nicht zulässig ist, zeigt die Discussion der verstümmelten Gleichung, welche ergiebt, dafs jedes Spectrum im violetten Ende durch einen sichtbaren Strahl von bestimmter Brechbarkeit begrenzt ist. Diefs Resultat ist ein physikalisches Absurdum, da es die Existenz von Körpern voraussetzt, welche unter beliebigem Einfallswinkel einen sichtbaren Strahl total reflectiren oder denselben schon an der Oberfläche vollständig absorbiren. Was an jener Gränze im brechbareren Ende des Spectrums in Wirklichkeit stattfindet, darüber kann die aus der abgebrochenen Reihe hergeleitete Dispersionsformel, auch wenn sie für grofse Wellenlängen richtig ist. keinen Aufschluss gewähren.

Während diese Gränze bei Substanzen von schwacher Dispersion sehr weit im Ultra-Violet liegen würde, tritt sie bei den von mir untersuchten Körpern zuweilen schon im Grün auf. Bei keinem einzigen Körper dieser Gruppe lassen sich auch nur Spuren von Interferenzen im Violet beobachten. Der Grund dieser Erscheinung könnte in einer starken Reflexion dieser Strahlen an der Oberfläche oder in einer starken Absorption im Innern gesucht werden; es hat sich gezeigt, dafs letzteres die überwiegende Ursache der fehlenden Interferenzstreifen ist. Denn stets verschwinden dieselben mit wachsender Dicke allmählig vom violetten nach dem rothen Ende des Spectrums hin und sind sehr bald nur noch im Gelb und Roth vorhanden. *Die Absorption nimmt daher mit abnehmender Wellenlänge zu, und zwar von einer gewissen, für jeden Körper besonderen, Stelle im Spectrum continuirlich und so schnell, dafs jenseits derselben kein Strahl eine Schicht von der Dicke einer halben Wellenlänge zu durchdringen vermag.*

Im durchgehenden Lichte erscheinen daher hinreichend starke Schichten der Körper von hervorragender Dispersion immer gelbroth oder roth; ich habe vergeblich eine Substanz dieser Art gesucht, der mit grünem, blauem oder violetten Lichte durchsichtig wäre.

Um etwaigen Einwänden durch Auführung scheinbarer Ausnahmen gegen diese Thatsache von vornherein zu begegnen, muß ich hier Folgendes bemerken. Man kann auf verschiedene Weise dünne Schichten herstellen, welche das Licht stark absorbiren und mit anderem als gelbem oder rothem Lichte durchsichtig sind: solche Schichten sind indess, gleich wie ein mit Rufs überzogenes Glas, nicht als Körper, sondern als zusammenhangslose Apparate einzelner Massentheilchen zu betrachten, und können nur in dem Falle als Ausnahmen aufgeführt werden, wenn es überhaupt gelingt, Brechung und Dispersion an ihnen nachzuweisen. Läßt man beispielsweise Chlor, Brom, Jod, Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff auf dünne Silberschichten wirken, so erhält man bei passend regulirter Einwirkung Schichten von Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilber, welche im Vergleich zu den Metallen und selbst zu den beschriebenen Metalloxyden sehr durchsichtig sind und schöne Interferenzstreifen im Spectroskope zeigen. Uebersteigt indess die Intensität oder Dauer der Einwirkung jener Agentien eine gewisse Gränze, so wird die Structur der Schichten zerstört; dieselben sind alsdann als Aggregate von vielen Körpertheilchen (in manchen Fällen mikropischen Krystallen) zu betrachten, obwohl sie dem Auge als cohärente Massen erscheinen; sie sind undurchsichtiger als das Metall selbst und zeigen im Spectroskop keine Spur mehr von Interferenzstreifen.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der auf electrolytischem Wege dargestellten Sauerstoffverbindungen der schweren Metalle hat sich Folgendes ergeben: *Die am positiven Pole durch den Strom abgeschiedenen Verbindungen sind nicht, wie bisher allgemein angenommen worden ist ¹⁾, Superoxyde, sondern bestimmte Hydrate derselben,*

1) Vergl. Wöhler, Ueber das Verhalten einiger Metalle im el. Strom. Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. u. der G. Univ. zu Gött. 1868. No. 8.

welche ihr Wasser auch unter der Luftpumpe nicht verlieren. Ich glaube diesen Satz als allgemein hinstellen zu können, da ich ihn für die verschiedensten Metalle, nämlich Blei, Mangan, Kobalt, Wismuth und Antimon bestätigt gefunden habe. — *Die am negativen Pole abgeschiedenen Oxyde und Suboxyde sind dagegen stets wasserfrei*, wie aus der Untersuchung des electrolytisch dargestellten Kupfer-, Wismuth-, Antimonoxydul und Eisenoxyduloxyd geschlossen werden muß.

Berlin, im October 1869.

V. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Steinsalz und Sylvin; von H. Knoblauch.

(Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle
am 23. October 1869).

Es ist bekannt, daß von Melloni die Entdeckung gemacht worden ist, daß *reines klares Steinsalz jeder Art von Wärmestrahlen den Durchlaß in gleichem Verhältniß gestatte*, und daß er nicht allein in langen Reihen vielseitigster mustergültiger Versuche diese Thatsache erwiesen, sondern auch in eingehender Weise das richtige Verfahren denjenigen bezeichnet hat, welchen es bei ihrer Art zu experimentiren nicht gelungen war, diese Erscheinung wahrzunehmen.

Als nichts desto weniger immer aufs Neue Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit jenes Satzes auftauchten, denen ich selbst mich glaubte anschließen zu müssen, ist von mir die ersinnlichste Sorgfalt darauf verwandt worden, über den wahren Vorgang ins Klare zu kommen¹⁾.

Die Verschiedenheit der dem Steinsalz zur Durchstrah-

1) Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch polirtes, mattes und berufstes Steinsalz, und über die Diffusion der Wärmestrahlen; in welcher Abhandlung auch die betreffende Literatur vollständig mitgetheilt ist; Pogg. Ann. 1863, Bd. CXX, S. 177 bis 286.

lung dargebotenen Wärme erstreckte sich von den dunklen Strahlen einer Quelle von etwa 100° C., welche nur eine einzige Wärmeart aussendet ¹⁾, bis zu den, in der Glühhitze zahllos mannigfaltigen Strahlen der Sonne ²⁾. Einzelne, von einer complicirten Wärmequelle ausgehende, Strahlengruppen wurden durch Zurückwerfung von verschiedenartigen diffus reflectirenden Flächen ³⁾ oder mittelst Durchstrahlung durch ungleichartige diathermane Platten ⁴⁾ oder durch Brechung ⁵⁾ von einander geschieden.

Immer zeigten sie alle eine verhältnißmäßig gleich gute Durchstrahlung durch das Steinsalz.

Die weitere Prüfung wies nach, wie die, durch die Masse des Steinsalzes hindurchgestrahlte Wärme noch ganz so beschaffen sey, wie vor dem Eintritt in dieselbe ⁶⁾, während bei jeder andern bis dahin untersuchten Substanz weder die Durchstrahlung eine gleichmäßige, noch die Zusammensetzung der Wärmestrahlen nach dem Durchgange durch dieselbe eine ungeänderte war.

Endlich wurde auch eine Anzahl neuer Beispiele vorgeführt, bei denen unter Umständen eine ungleiche Durchstrahlung verschiedener Wärme durch Steinsalz auftritt.

Das Gesammtergebniß war — meiner eigenen ursprünglichen Ansicht entgegen — daß *der Melloni'sche Satz in seiner ganzen Ausdehnung sich an der Erfahrung bewährte* ⁷⁾.

Die allseitige Betrachtung der betreffenden Vorgänge aber hat keinerlei Unklarheit in irgend einem Falle zurückgelassen, wie insonderheit auch die Anomalien, auf welche andere Beobachter sich berufen, aus der Berücksichtigung fremder Bestandtheile oder eigenthümlicher Beschaffenheit

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 189 bis 192.

2) Ebendasselbst, S. 189 bis 192.

3) Ebendasselbst, S. 180 bis 186.

4) Ebendasselbst, S. 186 bis 189.

5) Ebendasselbst, S. 192 bis 195.

6) Ebendasselbst, S. 206, 207, 276, 277.

7) Ebendasselbst, S. 191, 192, 283.

der Oberfläche des Steinsalzes oder ungeeigneter Strahlenrichtung sich verstehen lassen ¹⁾).

Weder gegen die damals angestellten Versuche noch gegen die daraus gezogenen Schlüsse sind bisher von irgend welcher Seite Einwendungen erhoben worden, ja Hr. Magnus, welcher sich speciell mit derartigen Untersuchungen beschäftigte, hat denselben sogar neue Belege hinzugefügt, aus denen auch er schloß, daß *das Steinsalz die Wärme der verschiedenen Quellen in gleichem Maaße hindurchlasse* ²⁾).

Um so auffallender ist es, daß derselbe Physiker ein Jahr später an der nämlichen Stelle versichert, Melloni und ich hätten die gleiche Durchstrahlung verschiedenartiger Wärme durch Steinsalz mit Unrecht behauptet ³⁾; ja daß er, so ausgedehnten und mit solcher Peinlichkeit angestellten, erörterten und beschriebenen Versuchen gegenüber, jene öffentliche Versicherung vor der Berliner Akademie nicht einmal durch die Mittheilung seiner Beobachtungen und Messungen und die nähere Beschreibung seiner Untersuchungen begründet, einen solchen Nachweis auch nach mehr als vier Monaten bis jetzt nicht geliefert hat. Hr. Magnus sagt in seiner kurzen Notiz nur: »das Steinsalz absorbirt die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in großer Menge und stärker als die des Sylvins und anderer Wärmearten«, und fügt alsdann zu weiterer Erläuterung hinzu: »die große Diathermasie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, daß es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und *folglich* auch nur diese eine absorbirt, und daß fast alle andern Körper bei der Temperatur von 150° C. Wärme aussenden, die nur einen kleinen Antheil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet«.

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 184 bis 186, 189, 190, 238 bis 252, 268 bis 283.

2) Monatsber. der Berl. Akademie 14. Mai 1868, S. 308, 309. Pogg. Annal. Bd. CXXXIV, S. 303, 304.

3) Monatsber. d. Berl. Akademie 17. Juni 1869, S. 482. Pogg. Ann. Bd. CXXXVIII, S. 334.

Wenn Hr. Magnus daraus, daß das Steinsalz bei 150° nur eine einzige Wärmeart aussendet, schließt, daß es auch nur diese eine absorbiert, ein Schluss, welcher bisher noch für keinen festen oder flüssigen Körper empirisch begründet ist, so erscheint es nicht unmöglich, daß er sich, überzeugt von der Allgemeingültigkeit einer bisher nur für Gase tatsächlich erwiesenen Theorie, bei dem Durchstrahlungsversuch durch Steinsalz in diesem Sinne getäuscht habe.

Bei solcher Sachlage habe ich es im Interesse dieser, für die Lehre von der strahlenden Wärme nicht unwichtigen Frage für nöthig gehalten, meinen früheren Versuchen über die Durchstrahlung der vom erhitzten Steinsalz und andern heißen Körpern ¹⁾ ausgehenden Wärmestrahlen durch *Steinsalz* neue hinzuzufügen.

Die große Analogie, welche nach neueren Erfahrungen der *Sylvin* in seinem Verhalten gegen die strahlende Wärme mit dem Steinsalz darbietet ²⁾, bestimmte mich, gleichzeitig auch diese Substanz der betreffenden Prüfung zu unterwerfen. Es kam darauf an zu entscheiden, ob die genannten beiden Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur (denn nur auf diese bezieht sich der aufgestellte Satz) die vom Steinsalz und *Sylvin* (bei etwa 150° C.) ausgestrahlte Wärme in gleichem oder ungleichem Verhältniß hindurchlassen würden.

Die Erwärmung dieser Körper geschah anfangs durch eine kleine, um 3 bis 4 Centimeter von ihnen entfernte Alkoholflamme, dann durch die nicht leuchtende Flamme eines Bunsen'schen Gas-Brenners, welche derart durch Metallschirme verdeckt waren, daß nur die Strahlen der erwärmten Krystalle (welche vollkommen dunkel blieben, z. B. mit dem Finger unbeschadet berührt werden konnten, während bei den oben gedachten Versuchen mit erhitztem Steinsalz auch höhere, bisweilen zum anfangenden Glühen gesteigerte Temperaturen nicht ausgeschlossen waren) zu einer etwa 45^{cm}, dann 37^{cm}

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 239 ff.

2) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 302 bis 304. Knoblauch, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 66 bis 70.

davon aufgestellten Thermosäule gelangten. Es wurden außerdem alle, bereits wiederholentlich von mir bezeichneten Vorsichtsmaafsregeln angewandt, um jede störende Nebenwirkung fern zu halten und bei dem Einschalten einer Steinsalz- oder Sylvinplatte vor der Thermosäule hinter einem durchbrochenen Schirm eine einfache Durchstrahlung dieser Platte zu sichern.

Nachdem vorläufige Versuche gelehrt hatten, dafs die Entfernung der Wärmequelle in dem vorliegenden Falle keinen Einflufs auf die Durchstrahlungsverhältnisse ausübte, wurde vor jeder Einschaltung der diathermanen Platte die nämliche directe Einwirkung auf die Thermosäule, d. h. stets dieselbe Ablenkung der Galvanometernadel an dem mit ihr verbundenen Multiplicator durch Rücken der Wärmequelle herbeigeführt.

Betrug dieselbe unter den directen Strahlen eines erwärmten *Steinsalzstücks* 13 Grad und wurde alsdann eine 5^{mm} dicke, klare und chemisch reine Steinsalzplatte aus *Staßfurth* vor der Thermometersäule aufgestellt, so ging die Nadel auf 11° zurück. Dasselbe war der Fall, als die Steinsalzplatte mit einer Platte von Sylvin von 4^{mm},5 Dicke vertauscht wurde.

War die Ablenkung von 13° durch Einstrahlung eines *Sylvins* hervorgebracht, so stellte sich die Nadel beim Einschalten derselben Steinsalzplatte wieder genau auf 11°, beim Einführen der Sylvinplatte auf 10°,75.

Es war also bei dem Durchgange durch dieselbe Steinsalzlamele keinerlei Unterschied, bei dem durch eine Sylvinlamelle nur von einem Viertelgrad wahrzunehmen, die Wärmestrahlen mochten vom erwärmten Steinsalz oder vom Sylvin ausgehen.

Um dies noch sicherer festzustellen, brachte ich bei fortgesetzten Versuchen (durch Annäherung der Wärmequellen) höhere Ablenkungen durch directe Einstrahlung auf das Thermoscop hervor, begnügte mich auch nicht mit denselben, der Erwärmung ausgesetzten Krystallen, sondern wechselte reine Krystalle von verschiedener Gröfse und

Form, fügte auch absichtlich solche hinzu, welche fremde Beimengungen enthielten: wie Steinsalzstücke mit Anhydrit und einen Sylvin mit Carnallit, ferner zum weiteren Vergleich die leuchtende Flamme einer Argand'schen Lampe, liefs auch mehr als eine Steinsalz- und Sylvinplatte und zur Controle Glasplatten von der Wärme dieser Quellen durchstrahlen.

Die Ablenkungen, welche bei dieser Gelegenheit nach dem Einschalten der diathermanen Körper erhalten wurden, nachdem zuvor jedesmal eine Abweichung der Nadel auf 20° bewirkt worden, sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

Diathermane Körper.	Erwärmtes reines Steinsalz.	Erwärmtes reines Steinsalz von andern Dimensionen.	Steinsalz mit Anhydrit.	Steinsalz mit Anhydrit von andern Dimensionen.	Erwärmter reiner Sylvin.	Sylvin mit Carnallit.	Argand'sche Flamme mit Glas-cylinder.
Steinsalz, jede der 3 Platten 5 ^{mm} .	18	18	18	18	18	18	18
Sylvin 4 ^{mm} .	18	18	18	18	17,75	17,75	18
Zweite Platte 4,5 ^{mm} .	18	18	18	18	17,50	17,50	18
Glas 1 ^{mm} .	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	6,00
Zweite Platte 3 ^{mm} .	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,25

Es geht daraus hervor, dass keine der drei untersuchten Steinsalzplatten von 5^{mm} Dicke die geringsten Unterschiede in dem Verhalten gegen die, vom reinen oder mit Anhydrit untermengten Steinsalz, vom reinen oder mit Carnallit behafteten Sylvin ausgestrahlte dunkle Wärme zu erkennen gab, ja dass eine jede diese dunkle, von den verschiedenen

Körpern ausgehende Wärme — in voller Uebereinstimmung mit allen früheren, hieher gehörigen Erfahrungen — in ganz demselben Verhältniß wie die leuchtende einer Lampe hindurchliefs.

Bei den *Sylvinlamellen* zeigte sich ein unbedeutender Rückgang der Galvanometernadel, wenn die Wärme vom Sylvin ausging, im Vergleich mit den Ablenkungen unter den Strahlen der übrigen Wärmequellen.

Die *Gläser* haben die bekannte Erscheinung gezeigt, daß sie die dunkle Wärme in hohem Grade, weniger die leuchtender Quellen absorbiren.

Daß man es wirklich mit der Durchstrahlung der zu prüfenden Wärmearten zu thun hatte, ergiebt sich daraus, daß die Fortnahme oder das Verdecken der erhitzten Krystalle sofort die Nadel des Thermomultiplicators auf $1^{\circ},5$ zurückgehen liefs, auf welcher Stelle sie auch verharrte, die diathermane Platte mochte unter diesen Umständen vor der Thermosäule aufgestellt seyn oder nicht. Ausser der unvermeidlichen, ursprünglich in der Thermosäule vorhandenen, geringen Temperaturdifferenz auf beiden Seiten derselben, welche diese Abweichung von $1^{\circ},5$ (die, streng genommen, von jeder andern wirklich beobachteten Ablenkung in Abzug zu bringen wäre) erzeugte, hat demnach keine fremdartige Einstrahlung auf die Thermosäule stattgefunden, auch die eigene Wärme der eingeschalteten diathermanen Körper keinen störenden Einfluß auf die Beobachtungen ausgeübt.

Wenn nach diesen Ermittlungen die angestellten Versuche in der That ausschliesslich diejenigen Wärmearten betroffen haben, um deren mehr oder minder reichlichen Durchgang, insonderheit durch Steinsalz und Sylvin es sich handelt, wenn die controlirenden Gegenversuche mit den Gläsern die bekannten Durchstrahlungsverhältnisse liefern, demnach jedem Physiker die Ueberzeugung verschaffen werden, daß, wo Unterschiede vorhanden waren, sie bei dem angewandten Verfahren auch aufgetreten sind, wenn endlich selbst die geringen Unterschiede beim Durchgange der Wärme durch den Sylvin der Beobachtung nicht entgingen,

so ist es nicht zu verstehen, weshalb bei Steinsalzplatten von der fünffachen Dicke derjenigen des Glases, welches so bedeutende Unterschiede in dem Durchgange ungleichartiger Wärmestrahlen erkennen liefs, die so charakteristischen, auf grofse Wärmemengen gerichteten Absorptionswirkungen, welche Hr. Magnus in dem Steinsalz unter den vorliegenden Bestrahlungen voraussetzt, sich nicht hätten geltend machen sollen, wenn sie überhaupt existirten.

Ich könnte noch hinzufügen, dafs die Untersuchungen auch auf Steinsalzstücke von 25^{mm} Dicke ausgedehnt worden sind, aber ich halte es für überflüssig, die betreffenden *bestätigenden* Resultate im Einzelnen mitzutheilen, weil ich weifs, dafs durch die Vergrößerung der Dicke der diathermanen Körper die Zuverlässigkeit der Durchstrahlungs-Beobachtungen nicht gewinnt, während die Sicherheit der mitgetheilten, immer aufs Neue wiederholten und in sich übereinstimmenden eine solche ist, dafs auch Anderen, z. B. den Mitgliedern des hiesigen naturwissenschaftlichen Vereins, welche sich der Mühe unterzogen, dieselben in Augenschein zu nehmen, kein Zweifel über deren richtige Beurtheilung geblieben ist.

Hrn. Magnus's Einwand gegen den behandelten, von Melloni und mir vertretenen Satz, welcher nur die einfache Logik der Thatsachen ausspricht, hat sich demnach bisher an der Erfahrung nicht bestätigt gefunden: es ist bis jetzt kein Factum erwiesen, welches dagegen spricht, dafs *chemisch reines und klares Steinsalz bei der gewöhnlichen Temperatur allen Wärmestrahlen den Durchgang in gleichem Verhältnifs gestatte und dafs in dieser Eigenschaft der Sylcin ihm am nächsten stehe.*

**VI. Ueber eine Vereinfachung in der Construction und dem Gebrauch der Holtz'schen Influenzmaschine erster Art;
von J. C. Poggendorff.**

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, April 1869).

Diese gegenwärtig sehr verbreitete Maschine besteht, wie bekannt, aus einer drehbaren und einer festen Glasscheibe, von welchen die letztere mit Ausschnitten versehen ist, entweder in Gestalt eigentlicher, nach dem Rande hin offener Sektoren, oder in Gestalt kreisrunder oder ovaler Oeffnungen von beträchtlicher Gröfse. Die letztere Einrichtung ist die bessere und daher auch jetzt allgemein übliche, weil man dabei die ruhende Scheibe mit Leichtigkeit in jede beliebige Stellung versetzen kann.

Ueber den Nutzen und die Nothwendigkeit dieser Ausschnitte ist, meines Wissens, noch keine recht präzise Ansicht ausgesprochen. Hr. Holtz äußert beiläufig in seiner ersten Abhandlung ¹⁾, die Ausschnitte hätten den Zweck, den bindenden Einfluss der auf der Rückseite der festen Scheibe angehäuften Elektrizität zu unterbrechen und somit die Elektrizität der rotirenden Scheibe frei zu machen. Diese Theorie ist mir, muß ich gestehen, niemals recht einleuchtend gewesen, und vollends wurde ich irre an ihr als ich fand, daß man die Ausschnitte oder Fenster (wie die Franzosen sagen) unter gewissen Bedingungen durch Glas oder Kamm-Masse verschließen kann, ohne dadurch die Wirkung der Maschine sonderlich zu beeinträchtigen. Da ich aber andererseits auch keinen Vortheil von diesem Verschlusse sah, so ließ ich die Sache liegen.

Erst vor einiger Zeit wurde ich wieder auf den Gegenstand zurückgeführt, indem ich mich gewisser Thatsachen erinnerte, welche ich schon zu Ende des Jahres 1866 beobachtet, zum Theil in der Klassensitzung vom Februar 1867 mitgetheilt, und seitdem oftmals bestätigt gefunden habe.

1) Ann. d. Phys. und Chem. Bd. 126, S. 162.

Unter Anderem zeigte ich damals, daß die Maschine auf dreierlei Art erregt werden kann. Erstlich von der Rückseite her, auf die gewöhnliche Weise, indem man einem der Belege durch Vertheilung oder Mittheilung Elektricität zuführt. Zweitens von der Vorderseite her, indem man aus einer anderen Elektricitätsquelle, entweder einer zweiten Maschine oder einer geladenen Flasche, Elektricität durch die Metallkämme auf die rotirende Scheibe ausströmen läßt. Und drittens auf intermediäre Weise mittelst der ruhenden Scheibe, nachdem man dieselbe durch vorherigen Gebrauch der Maschine in ihren beiden Hälften entgegengesetzt elektrisch gemacht und die Belege ableitend berührt hat.

Auf welche Weise nun auch die Maschine in Thätigkeit gesetzt worden seyn mochte: immer fand ich, daß der Zahn der Belege, dieser mysteriöse Theil der Holtz'schen Maschine, der dieselbe wesentlich zu einem bis dahin unbekannten, ganz neuen Instrumente macht, während der Rotation der beweglichen Scheibe nicht einfach elektrisch ist, sondern sich in einem polaren Zustand befindet, vermöge dessen er die eine Elektricität aus seiner Spitze und die entgegengesetzte aus seiner Basis aussendet, wie denn auch das bei einem isolirten Leiter, der influencirt wird, nicht anders als in der Ordnung ist.

Wird der Spitze eines solchen Zahnes z. B. positive Elektricität zugeführt, indem man sie mit dem positiven Knopf einer geladenen Flasche oder dem Deckel eines Elektrophors berührt, so giebt diese Spitze während der Rotation nicht positive Elektricität aus, sondern negative, und die positive Elektricität wendet sich zur Basis des Zahns, welche dem benachbarten Metallkamm, der in diesem Falle negative Elektricität ausströmt, directer gegenübersteht.

Umgekehrt, wenn man durch einen Metallkamm negative Elektricität auf die rotirende Scheibe ausströmen läßt, wird der gegenüberstehende Beleg, so wie die Basis des Zahnes, positiv und die Spitze des letzteren giebt negative Elektricität aus.

Schon hierdurch überzeugte ich mich, daß der Papier-

beleg, auch wenn er gefirnist worden, was man übrigens jetzt meistens unterläßt, gleich dem Zahne, ein Leiter der Elektricität ist, und nothwendiger Weise seyn muß, wenn die Maschine in Wirksamkeit gelangen soll. Ein gezahuter Beleg von Glimmer, also einem Isolator, dessen Anbringung an der ebenfalls isolirenden Glasplatte schon vorweg nichts erwarten läßt, giebt auch keine Wirkung. Dagegen kann das Papier ganz füglich durch Stanniol, also einen metallischen Leiter, ersetzt werden, obwohl gerade nicht mit praktischem Vortheil, weil dabei die Wirkung, wegen der schnellen Entweichung der Elektricität, viel schwächer ist und bald erlischt, wenn man die Elektroden etwas weit auseinander zieht. Wie sehr die Elektricität aus einem solchen Stanniolbeleg entweicht, zeigt sich besonders wenn er positiv, die Zahnspitze also negativ ist; dann sieht man im Dunklen lange zarte Funken aus ihm hervorschießen. Gewiss war es ein glücklicher Griff, daß Hr. Holtz gerade einen solchen Halbleiter, wie das Papier ist, zu den Belegen wählte.

Diese und andere Erscheinungen, welche mich in der Ansicht bestärkten, daß die Papierbelege der Maschine nicht mit dem Kuchen des Elektrophors parallelisirt werden können, gewährten mir auch einen deutlicheren Blick in die Function der Ausschnitte der festen Scheibe.

Ich erkannte, daß diese Ausschnitte keinen anderen Nutzen haben und haben können als den, die von der Basis der Zähne ausströmende Elektricität zu den mit ihr über den Rand leitend verbundenen Belegen zu führen und somit auf der Außenseite der festen Scheibe auszubreiten. Und damit war denn auch alsbald eine Construction gegeben, welche die Ausschnitte überflüssig macht.

Ich liefs nämlich in die feste Scheibe zwei diametrale Löcher bohren, so groß wie ungefähr einen Silbergroßchen (18^{mm} im Durchmesser), füllte jedes derselben durch eine Korkscheibe aus, und klebte nun auf die innere Seite dieser Scheiben die Papierzähne, und auf die äußere die Papierbelege. Dadurch war denn, ohne offene Ausschnitte in

der Scheibe, eine leitende Verbindung zwischen den Zähnen und den Belegen hergestellt.

Meine Erwartungen von dieser Construction wurden vollkommen erfüllt. Ich hatte vorweg keine grössere Wirkung von ihr erwartet, als man mit der alten Construction bekommt, aber sie wirkte auch um nichts schwächer als diese. Weder in der Funkenlänge, noch in der Elektricitätsmenge, fand ich irgend einen merklichen Unterschied mit der, welche dieselbe Maschine versehen mit grossen offenen Ausschnitten gab. Nur war es nöthig, die Zähne so zu biegen, daß sich ihre Spitzen in der Mitte des Abstandes beider Scheiben befanden.

Diese Construction hat zunächst den praktischen Nutzen, daß sie die Maschine wohlfeiler macht; denn das Ausbohren eines kleinen Loches ist minder kostspielig als das Ausschneiden einer grossen Oeffnung mit dem Diamant, zumal dabei die Scheiben mitunter wohl zerspringen.

Allein sie gewährt auch noch andere Vorthelle. Fürs Erste kann man sich dadurch einen deutlichen Beweis verschaffen, daß die Belege an der Aussen- und die Zähne an der Innenseite der festen Scheibe befindlich seyn müssen wenn die Maschine soll in Thätigkeit gebracht werden können. Kehrt man nämlich diese Scheibe um, so daß die Belege nach Innen, und die Zähne nach Aussen zu liegen kommen, so giebt die Maschine keine Wirkung, wenn man auch, was dann nothwendig ist, die bewegliche Scheibe in umgekehrter Richtung rotiren läßt, damit sie sich gegen die Spitzen der Zähne bewege ¹⁾).

Fürs Zweite kann man nun mit derselben Maschine die einfache und die doppelte Elektricitätsmenge erzeugen, ohne mehr als *eine* feste Scheibe zu gebrauchen. Besonders leicht geschieht dasselbe, wenn die Maschine die ihr neuerdings

1) Beiläufig bemerkt habe ich mich auch durch Versuche überzeugt, daß Zähne an der Innenseite der Ausschnitte ohne Belege an der Aussen-
seite, oder umgekehrt die letzteren ohne die ersteren, keine Wirkung
geben.

von Hrn. Holtz gegebene Einrichtung der einseitigen Axe besitzt ¹⁾).

Um eine Maschine auf Erzeugung der doppelten Elektricitätsmenge einzurichten, muß sie bekanntlich mit vier Metallkämmen versehen werden, und man hatte ihr zu dem Ende außer der gewöhnlichen festen Scheibe noch eine zweite mit vier Ausschnitten und vier gezahnten Belegen beigefügt. Zugleich hatte man sich darauf gesetzt, die Wirkung der so abgeänderten Maschine zwischen denselben Elektroden beobachten zu wollen, welche man bei einer Maschine mit nur zwei Ausschnitten benutzt. Diefs machte aber eine sehr complicirte Verbindungsweise der Kämme nöthig, die noch dazu überflüssig war, da die Schlagweite bei einer solchen Maschine, aus einem bisher noch nicht recht aufgeklärten Grunde, immer nur sehr gering ist, man also doch die Elektroden nie sehr weit, höchstens einen Zoll, aus einander ziehen kann.

Zum Laden von Flaschen, zur Hervorbringung langer Funken und Büschel, ist eine solche Maschine nicht tauglich; ihr Nutzen beschränkt sich hauptsächlich auf die Licht-Erscheinungen in evacuirten Gasen, aber dabei hat sie wirklich Vorzüge vor der einfachen Maschine.

Mein Verfahren, um den angedeuteten Zweck zu erreichen, ist nun folgendes. Zunächst versehe ich die feste Scheibe mit vier gezahnten Belegen von der beschriebenen Einrichtung, um einen Quadranten von einander abstehend.

Ich habe mich überzeugt, daß diefs der Benutzung von nur zwei Belegen, zur Hervorbringung der einfachen Elektricitätsmenge keinen Abbruch thut. Wenn ich nämlich jeden der kleinen horizontalen Belege durch einen ihm an Breite gleichen quadrantenförmigen Streif von dünnem Postpapier nach oben und unten um gleichviel, also um 45° verlängere und den schrägen Hilfsconductor einsetze, be-

1) Eine Scheibe mit vier offenen Ausschnitten läßt sich allerdings auch für zwei Metallkämme benutzen; allein es schien mir doch immer, daß dabei die Elektricitätsmenge und die Funkenlänge geringer sey als die, welche man mittelst einer Scheibe mit nur zwei Ausschnitten bekommt.

komme ich dieselbe Funkenlänge und dieselbe Elektrizitätsmenge wie im Fall die feste Scheibe unter gleichen Umständen nur zwei Belege mit offenen Ausschnitten besitzt ¹⁾).

Um nun die doppelte Elektrizitätsmenge zu erhalten, muß man, nachdem die beiden bogenförmigen Hilfsbelege entfernt worden sind, den schrägen Conductor senkrecht stellen, und die horizontalen Elektroden dicht zusammen schieben, so daß die diametral gegenüber liegenden Kämme paarweise metallisch mit einander verknüpft sind und vor den Belegen stehen. Wird nun zwischen den beiden Metallbogen, d. h. zwischen dem verticalen Hilfsconductor und dem horizontalen Elektrodenbogen eine leitende Verbindung hergestellt, z. B. durch eine evacuirte Röhre, so bekommt man in dieser die doppelte Elektrizitätsmenge, sobald man die Maschine auf die gewöhnliche Weise erregt. Diese

1) Zu den räthselhaften Erscheinungen, an welchen die Influenzmaschine so reich ist, gehört unter Anderen auch die, daß wenn die beiden bogenförmigen Papierstreifen, welche, wie eben erwähnt, die kleinen horizontalen Belege verlängern, sich nur einseitig bis zu dem schrägen Conductor erstrecken, also etwa bis zu einer Größe von 45° , Strom Umkehrungen vorkommen, sobald die Elektroden sehr weit auseinander gezogen werden. Zwar habe ich solche Umkehrungen nicht immer, und nicht bei Flaschen-Entladungen bemerkt, sondern nur bei der Büschelbildung: allein die neue Einrichtung würde doch erheblich zurückstehen gegen die alte mit offenen Ausschnitten, die von diesem Uebelstande frei zu seyn scheint, wenn er sich nicht entfernen liesse. Glücklicherweise ist dieß aber zu bewerkstelligen, und zwar dadurch, daß man die horizontalen Belege auch abwärts von dem schrägen Conductor um etwa 45° verlängert, also ihnen im Ganzen eine Ausdehnung von 90° giebt.

So sonderbar die Umstände zuweilen bei den Umkehrungen sind, ebenso sind sie es hinsichtlich der Funkenlänge. Manchmal will es weder bei der alten, noch bei der neuen Einrichtung, durchaus nicht gelingen diese auf das Maximum zu bringen, und es zeigt sich, daß dann der Strom in dem schrägen Hilfsconductor eine große Stärke hat. Nun ist es zwar begreiflich, daß der Strom zwischen den Elektroden abnehmen muß, wenn er in jenem Conductor zunimmt; aber weshalb er hierin unter scheinbar gleichen Umständen nicht immer diese schädliche Stärke hat, das ist schwer erklärlich. — Reinheit der Glasflächen hat übrigens einen großen Einfluss auf diese Anomalien.

Erregung erfolgt durch geriebene Kamm-Masse oder durch den Deckel eines Elektrophors fast momentan, aber erst dann, nachdem die letztere Verbindung hergestellt ist, d. h. alle vier Kämme leitend mit einander verbunden worden sind.

Um die eben genannte Verbindung leicht zu bewerkstelligen, ist der Hilfsconductor vorn, in der Verlängerung des Zapfens, mittelst dessen er an der Axe der Maschine befestigt wird, versehen mit einem hohlen Fortsatz von etwa drittehalb Zoll Länge und einen halben Zoll Dicke, der an seinem Ende eine Kugel trägt. An diese wird die isolirte Kugel eines kleinen beweglichen Stativs geschoben, und letzteres durch die zu untersuchende Geißler'sche Röhre mit dem Elektrodenbogen verknüpft. Diese Vorrichtung hat den Zweck, ganz nach Belieben, den directen, den discontinuirlichen oder den explosiven Strom benutzen zu können: im ersten Fall schiebt man die eben genannten beiden Kugeln dicht zusammen, im zweiten rückt man sie etwas auseinander, im dritten fügt man noch ein Paar kleiner Flaschen hinzu, die man respective an den Fortsatz des Hilfsconductors und an den Elektrodenbogen anlegt, während sie äußerlich leitend mit einander verknüpft sind.

Alles dieses sieht in der Beschreibung weitläufiger aus, als es in der Wirklichkeit ist. In höchstens zwei Minuten ist die Maschine von der einfachen Elektrizitätsmenge auf die doppelte gebracht und eben so schnell wieder auf die einfache zurückgeführt, ohne daß man nöthig hat, sie auseinander zu nehmen, wie es früher erforderlich war. Ich glaube daher, daß es zweckmäßig seyn wird, künftig alle Maschinen, namentlich die mit einseitiger Axe, auf die beschriebene Weise vorzurichten.

Nur im Fall man die Absicht hätte, die Rolle der festen Scheibe genauer zu untersuchen, wäre es vielleicht nicht überflüssig, der Maschine auch eine solche Scheibe mit nur zwei gezahnten Belegen beizufügen.

Wie vorhin erwähnt und wie schon in der Klassensitzung vom Febr. 1867 von mir gezeigt worden ist, kann

nämlich die Maschine auch durch die feste Scheibe, wenn sie zuvor in ihren beiden Hälften entgegengesetzt elektrisch gemacht ist, in Thätigkeit versetzt werden.

Läßt man nämlich die bewegliche Scheibe eine Zeit lang rotiren, hält sie nun an, nimmt von den Belegen und Elektroden durch ableitende Berührung alle Elektricität fort, und erneuert darauf die Rotation, so kommt die Maschine wiederum zur vollen Thätigkeit. Diefs ist Wirkung der festen Scheibe, was auch daraus hervorgeht, dafs wenn man diese Scheibe während der Ruhezeit um 180° gedreht hat, der neu entstehende Strom in seiner Richtung dem anfänglichen entgegengesetzt ist.

Auch wenn die (zuvor polarisirte) feste Scheibe während der Ruhezeit nur um 90° verstellt worden ist, gelangt die Maschine bei abermaliger Rotation wiederum zur Wirksamkeit. Und dieser Fall ist besonders interessant, weil dabei die gezahnten Belege, wenn deren nur zwei an der Scheibe vorhanden sind und sie die gewöhnliche Gröfse nicht überschreiten ¹⁾, außer Activität gesetzt werden.

Der entstehende Strom ist rein die Wirkung zweier aus der polaren Elektrisirung der festen Scheibe hervorgegangener Elektrophore, eines positiven und eines negativen, vor welchen die bewegliche Scheibe rotirt: und daher erhält man ihn in gleicher Stärke und gleicher Richtung, welche eine Richtung die Rotation dieser Scheibe auch haben mag;

1) Werden dagegen diese Belege, wie es Hr. Holtz in neuerer Zeit zur vermehrten Wirksamkeit des schrägen Conductors gethan hat, durch einen angelegten bogenförmigen Streif von dünnem Papier bis zu einem Quadranten verlängert, so dafs ihre Enden bei der angegebenen Stellung der festen Scheibe bis zu den horizontalen Metallkämmen hinanreichen, so sind die Erscheinungen im Ganzen dieselben wie im Fall, wenn die feste Scheibe nicht um 90° gedreht hätte. Der entstehende Strom ist aber wenig stabil und schwach, und der Hilfsconductor, wie er auch gestellt seyn mag, vernichtet ihn gänzlich.

Bei solchen quadrantenförmigen Belegen und der angegebenen Stellung der festen Scheibe läßt sich übrigens der Strom, wenn diese Scheibe noch ganz indifferent ist, auf die gewöhnliche Weise erregen. Nur ist er viel schwächer als im Fall die Kämme den Zähnen näher stehen; auch ist dabei der Hilfsconductor nicht anwendbar.

nur die Lichtpinsel an der Scheibe kehren sich um bei einem Wechsel der Rotation; sie sind dieser immer entgegengesetzt.

Die Richtung dieses Elektrophorstroms hängt lediglich davon ab, in welchem Sinne die feste Scheibe verstellt worden ist, da die Metallkämme immer die entgegengesetzte Elektricität von derjenigen ausströmen, welche die ihnen gegenüberstehenden Hälften dieser Scheibe besitzen.

Die Stärke des Stroms ist ganz ansehnlich; ich habe mittelst seiner Funken von fünf Zoll Länge erhalten, und wenn die Metallkämme bloß durch einen metallischen, flüssigen oder gasigen Leiter verbunden sind, besitzt er auch eine beträchtliche Dauer.

Dennoch aber kann er den eigentlichen Strom der Holtz'schen Influenzmaschine weder ersetzen, noch wie Bertsch glaubt, der ihn durch einen Kautschuck-Elektrophor hervorgerufen hat¹⁾, erklären. Es mangelt ihm das sinnreiche Princip der steten Erneuerung der Elektricität, durch welches die Holtz'sche Maschine, so lange sie in Rotation gehalten wird und die Elektroden eine genügend ausgleichende Verbindung der Metallkämme darbieten, zu einer unerschöpflichen Elektricitätsquelle wird.

Der Elektrophorstrom nimmt allmählig ab, nicht allein weil die Elektrophore ihre Kraft nach und nach verlieren, sondern auch, weil sie von Seiten der rotirenden Scheibe und der Metallkämme eine Rückwirkung erfahren, vermöge welcher sie langsam in einem anderen Sinne elektrisirt werden. Beweis davon giebt der Umstand, daß wenn die feste Scheibe wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurück versetzt wird, man entweder keinen Strom bekommt, oder einen, der dem anfänglichen entgegengerichtet ist.

Wenn nun auch nach Allem diesem dem Elektrophorstrom kein practischer Werth beigelegt werden kann, so hat er doch andrerseits theoretisches Interesse genug, um es wünschenswerth erscheinen zu lassen, der Maschine eine zur Beobachtung desselben geeignete Einrichtung zu geben.

1) *Compt. rend. T. LXIII* (1866) p. 771.

Man könnte ihr zu dem Ende eine feste Scheibe mit zwei Belegen hinzufügen; allein ich glaube, daß dies nicht gerade nothwendig wäre, es vielmehr hinreichen würde, an der Scheibe mit vier Belegen zwei der Zähne abnehmbar zu machen, was bei der vorhin beschriebenen Einrichtung jedenfalls keine Schwierigkeit hätte. Versucht habe ich indess noch nicht.

Schließlich sey hier noch einer interessanten Combination gedacht, durch welche man neben dem eigentlichen Strom der Maschine, den ich den Hauptstrom nennen will, einen zweiten Strom bekommt, der als Nebenstrom zu betrachten ist¹⁾.

Zu dem Ende muß die feste Scheibe mit zwei gezahnten Belegen von gewöhnlicher GröÙe versehen seyn, und so gestellt werden, daß der eine dieser Belege senkrecht unter dem andern liegt. Bringt man nun vor ihnen den drehbaren Hülfsconductor ebenfalls in lothrechter Stellung an, so kann man sie in gewöhnlicher Weise erregen²⁾, und in den Elektroden der horizontalen Kämme, denen keine gezahnten Belege gegenüberstehen, den Nebenstrom hervorrufen.

Der letztere Strom geht offenbar, der Hauptsache nach, von der rotirenden Scheibe aus. Führt man nämlich dem oberen Beleg z. B. positive Elektricität zu, indem man ihn mit dem Deckel eines Elektrophors berührt, so strömt der gegenüberstehende Kamm des senkrechten Conductors negative Elektricität auf die Scheibe. Durch die Rotation wird diese negative Elektricität an den rechtsliegenden horizontalen Kamm geführt, der dem gemäß positive Elektricität ausströmt. In ähnlicher Weise giebt, bei der angenommenen Erregung, der untere Kamm des lothrechten Conductors positive Elektricität aus, welche von der rotirenden Scheibe

1) Dieser Abschnitt ist nach späteren Erfahrungen etwas verändert und erweitert worden. P.

2) Zur Erregung des Hauptstromes ist jedoch nöthig die Elektroden des Nebenstroms etwas auseinander zu ziehen; sonst geschieht sie äußerst schwierig, vielleicht gar nicht.

vor den links liegenden horizontalen Kamm geführt wird und diesen zur Ausströmung von negativer Elektricität veranlaßt.

Vom Negativen zum Positiven gerechnet, geht also der Strom in dem lothrechten Conductor von oben nach unten, und in den horizontalen Elektroden von links nach rechts. Würde der letztere Strom von der festen Scheibe hervorgebracht, so müßte er, da diese Scheibe durch die Belege umgekehrt elektrisirt wird wie die rotirende, durch den lothrechten Conductor, entgegengesetzte Richtung haben. Diefs bestätigt auch die Erfahrung. Denn wenn man den lothrechten Conductor fortnimmt, bekommt man ebenfalls einen Nebenstrom, der aber schwächer ist und entgegengesetzte Richtung besitzt.

Der Strom, den man bei Anwesenheit des lothrechten Conductors beobachtet, ist also nur die Differenz zweier Nebenströme, und diels erklärt wohl zur Genüge, weshalb dieser complexe Strom verhältnißmäfsig so gering an Elektricitätsmenge ist. Die Funken, welche man durch Einschaltung von Flaschen bekommt, folgen nur langsam auf einander, aber sie haben dafür eine bedeutende Schlagweite. Wenn ich die negative Elektrode in einer zwei Zoll grossen Kugel endigen lasse, erhalte ich Funken von über sechs Zoll Länge.

Es ist sogar eine Eigenthümlichkeit dieser Combination, dafs man die langen Funken besser erhält als die kurzen. Je länger die Funken im Nebenstrom sind, desto besser entwickelt sich der Hauptstrom, der hier gleichsam die Stelle des Reibzeugs der gewöhnlichen Elektrisirmaschine vertritt, indem er die rotirende Scheibe mit Elektricität versieht.

Wenn man die Funken des Nebenstroms eine längere Zeit entwickelt, so beobachtet man, dafs sie immer langsamer und langsamer auf einander folgen und endlich ganz aufhören. Diefs ist offenbar eine Wirkung des entgegengesetzten Nebenstroms der hinteren festen Scheibe, die um so stärker elektrisirt wird, je länger die Operation dauert.

Um diesen Uebelstand zu entfernen, liefs ich die feste

Scheibe vor den Kämmeu der horizontalen Elektroden mit grossen Ausschnitten versehen, so dass auf diese Kämme nur die rotirende Scheibe wirken konnte. (Während an den gezahnten Belegen vor dem lothrechten Conductor nichts geändert wurde.)

Der Erfolg dieser Abänderung entsprach der Erwartung.

Der hintere Nebenstrom war entfernt worden, und die Funken erschienen nun in gleichem Tempo, wie lange man auch die Operation unterhalten mochte.

Die gleiche und langsame Entwicklung der Elektricität in diesem Strom, verbunden mit der guten Eigenschaft, die er mit dem vorhin genannten Elektrophorstrom gemein hat, sich niemals umkehren zu können, machen ihn vorzugsweise geeignet, Flaschen und Batterien bis zu einem festgesetzten Grade zu laden.

VII. Ueber das Höhenmessen mit dem Barometer: ¹⁾ von Dr. Richard Rühlmann in Karlsruhe.

Wenn bei Ableitung der Gleichungen für barometrische Höhenmessungen auf die Anziehungen derjenigen Erdschichten Rücksicht genommen wird, welche sich in vertikaler Richtung vom Meereshorizont bis zu den Stationen erstrecken, so lautet die Formel:

$$h = \frac{0^{\text{met}},76 \cdot D}{A \cdot H} \left\{ 1 + \alpha \frac{t' + t''}{2} \right\} \left\{ 1 - \frac{1-r}{2} \left(\frac{\sigma'}{h'} + \frac{\sigma''}{h''} \right) \right\} \left\{ 1 + \frac{2z+h}{r} \right\} \\ \times \left\{ 1 - a \cos 2\varphi \right\} \left\{ \log \frac{h'}{h''} + \frac{h}{r} \cdot M \left(2 + \frac{3}{2} \delta \right) \right\}.$$

Hierin bedeutet: D die Dichte des Quecksilbers bei 0° ,

1) Ein Auszug aus diesem Artikel ist durch Hrn. Geheimrath Dove in der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu Berlin (Sitzung vom 15. März 1869) mitgetheilt worden.

A die Dichte der Luft bei $0^{\text{mm}}.76$ Druck und 0° Temperatur, M den Modulus des Brigg'schen Logarithmensystems, t' Temperatur, b' Barometerstand, σ' Dunstdruck an der unteren, t'' , b'' , σ'' die entsprechenden Werthe an der oberen Station, α den Ausdehnungscoefficienten der Luft, c die Dichte des Wasserdampfes, die der Luft gleich 1 gesetzt, z die Höhe der unteren Station über dem Meere, r , den für die betreffende Breite φ geltende Erdradius, α den Coefficient für Aenderung der Schwere mit der Breite, δ die Dichte der oberen Erdschichten, die mittlere Dichte der Erde als Einheit angenommen.

Die Voraussetzungen dieser Formel sind die folgenden: 1) daß die Atmosphäre sich im Gleichgewicht befinde, 2) daß für die mittlere Temperatur des zwischen beiden Stationen liegenden Luftgewichtes das arithmetische Mittel der Temperatur an der oberen und unteren Station gesetzt werden könne, 3) daß für die Aenderung der Dichte der Luft durch den in ihr enthaltenen Wasserdampf das arithmetische Mittel dieser Aenderungen an der oberen und unteren Station eingeführt werden dürfe.

Diese Formel weicht von der von Laplace in der *Mécanique céleste* gegebenen nur wenig ab: diese letztere aber hat mir, nach Einführung der Regnault'schen Bestimmungen der betreffenden Constanten und Berücksichtigung des Einflusses des Wasserdampfes, zur Berechnung einer großen Zahl barometrischer Höhenmessungen gedient.

Aus Beobachtungen, welche ich mit Hrn. Dr. Albrecht im Jahre 1864 am Valtenberge in Sachsen (Höhendifferenz beider Stationen 569 Par. Fufs) angestellt habe, und aus sechsjährigen Mitteln der meteorologischen Beobachtungen, welche in Genf und auf dem großen St. Bernhard unter Plantamour's Leitung angestellt werden (Höhendifferenz 2070^m) haben sich folgende Erfahrungsergebnisse ergeben.

1) Die aus Barometer- und Thermometerbeobachtungen berechneten Höhen sind im Allgemeinen am Tage wesent-

lich gröfser als bei Nacht, sie zeigen eine bedeutende tägliche Periode.

2) Die barometrisch bestimmten Höhen erreichen ihr Maximum kurz vor der Zeit der höchsten Tagestemperatur (also meist gegen 1^h), sinken dann rasch während des Nachmittags, langsamer während der Nacht und erreichen ihren kleinsten Werth nahe zur selben Zeit, wo auch die Temperatur am niedrigsten ist. Vom Minimum aus steigt die Curve dann rasch und steil bis zum Maximum gegen Mittag.

Ein kleines relatives Maximum, ungefähr 2 bis 3 Stunden vor dem Minimum, scheint mehrfach angedeutet, tritt aber nicht immer unzweifelhaft hervor.

3) Die tägliche Periode zeigt sich ferner nur deutlich bei Tagen, an denen bei nahe wolkenlosem Himmel eine regelmässige Bestrahlung durch die Sonne bei Tage und eine ungestörte Ausstrahlung der Wärme des Erdbodens gegen den kalten Himmelsraum stattfindet.

An trüben oder windigen Tagen vermindert sich die Amplitude der Periode sehr, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Die Gröfse der täglichen Periode ist auch von den localen Verhältnissen sehr abhängig; sie scheint besonders da wesentlich hervorzutreten, wo die Aus- und Einstrahlungsfähigkeit des Bodens für Wärme grofs, die Wärmecapacität desselben aber gering ist.

Nur für kurze Zeit kann dieselbe durch zufällige Störungen der normalen Verhältnisse ganz zum Verschwinden gebracht werden. Der Charakter der täglichen Periode ist in den einzelnen Monaten, den sehr verschiedenen Umständen der Jahreszeiten entsprechend, sehr verschieden. Die Sommer-Monate zeigen sehr grofse Ausdehnung der täglichen Periode (mit einer mittleren Amplitude von 40^{mm} bei einer Höhe von 2070^{met}), während dieselbe in den Herbst und Wintermonaten sehr klein wird, im December aber fast ganz verschwindet (die mittlere Amplitude beträgt für die gleiche Höhe dann nur noch 13^{mm}).

4) Die aus Tages- und Monatsmitteln berechneten Höhen zeigen eine jährliche Periode. Dieselben sind im Winter

zu klein und im Sommer zu groß. Die Amplitude der jährlichen Periode ist jedoch geringer als die der täglichen.

5) Die Jahresmittel meteorologischer Beobachtungen geben Höhen, welche von den wahren Werthen sich immer nur sehr wenig entfernen.

6) Die Perioden der barometrisch gefundenen Höhen, die täglichen sowohl als die jährlichen, zerfallen in zwei Theile, von denen der eine, und zwar der bei weitem größere, von den Variationen der Temperatur und der andere von den Variationen der Barometerstände herkommt. Diese beiden Theilperioden haben im Allgemeinen entgegengesetztes Vorzeichen.

Bildet man nämlich

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \equiv A$$

und

$$\frac{\partial h}{\partial b'} \cdot \Delta b' - \frac{\partial h}{\partial b''} \cdot \Delta b'' \equiv B$$

wo man unter $\Delta \tau$ die Abweichung der eingeführten Lufttemperatur von ihrem Mittel und unter Δb die Abweichung des eingeführten Barometerstandes von seinem Mittel versteht, so setzen diese beiden Größen selbstverständlich (den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in der Periode als constant vorausgesetzt) die Abweichung Δh der berechneten Höhe von der aus den Mitteln gefundenen dar, d. h.

$$\Delta h = A + B.$$

Hierin entspricht B der Aenderung des Luftgewichtes in der Periode. Wäre also τ richtig bestimmt, so müßte:

$$A = -B \text{ und } \Delta h = 0$$

seyn.

Man sieht also, daß τ nicht richtig bestimmt seyn kann, und da man die Perioden in verhältnißmäßig gleicher Ausdehnung auch bei sehr kleinen Höhen findet, wo man sicher eine der Höhe proportionale Aenderung der Lufttemperatur annehmen kann, so kommt man zu dem Schlusse, daß in den beiden meteorologischen Hauptperioden die Temperatur der Luft sich bei weitem nicht in dem Maasse ändert, als

dieß die Thermometer angeben; daß die Luft nur sehr wenig und zögernd an den täglichen Schwankungen und in vermindertem Maasse an den jährlichen Schwankungen Antheil nimmt.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, das Problem umzukehren und aus dem bekannten Höhenunterschiede zweier Stationen und den bekannten sonstigen Daten diejenige Temperatur zu bestimmen, welche man dem Luftgewichte beilegen müßte, um die wahre Höhe zu erhalten.

Man bestimmt auf diese Weise, unter der Voraussetzung, daß die Barometerstände vollständig richtig seyen, die mittlere wahre Temperatur des Luftgewichtes, welche, wenn $f(H)$ diejenige Function bezeichnet, durch welche die Abhängigkeit der wahren Lufttemperatur von der Höhe H dargestellt wird, definiert wird durch die Gleichung:

$$r = \frac{1}{h} \int_z^{z+h} f(H) dh.$$

Kann man $f(H)$ innerhalb des Intervalles h als lineare Function ansehen, so gilt r für den Halbirungspunkt der Verbindungslinie beider Stationen.

Für die auf diese Weise bestimmten wahren Lufttemperaturen hat sich aus den sechsjährigen Mitteln der Beobachtungen in Genf und Bernhard gezeigt, daß die Amplituden der Perioden sehr gering und die Extreme gegen die der Thermometerangaben wesentlich verzögert sind. Die im Vorhergehenden gezogenen Schlüsse wurden durch die Erfahrung vollständig bestätigt. Es wird damit gezeigt, daß die Thermometer uns im Allgemeinen keine Lufttemperaturen angeben können. Die Ursache des Unterschiedes zwischen Angabe der Thermometer und Temperatur der Luft ist darin zu suchen, daß der Boden in Folge eines verhältnißmäßig großen Absorptions- und Emissionsvermögens für Wärmestralen sich bei der Bestrahlung durch die Sonne stark erwärmt, bei Nacht durch Ausstrahlung gegen den kalten Himmelsraum stark abkühlt. — Die Thermometer hängen nun meist in verhältnißmäßig geringer Entfernung

von strahlenden Theilen der Erdoberfläche und nehmen eine dem Absorptionsvermögen der Kugel derselben entsprechende Menge Wärme auf oder geben sie ab, und zeigen somit eine wesentlich durch Wärmestrahlung der Umgebung bedingte Angabe.

Die Luft hingegen wird, in Folge ihrer überaus geringen Absorptions- und Emissionsfähigkeit und in Folge ihrer Leichtbeweglichkeit, weder durch die Durchstrahlung, noch durch kürzere Zeit dauernde Erwärmung durch Leitung ihre Temperatur wesentlich ändern.

Es zeigte sich daher, daß die Luftmasse zwischen dem St. Bernhard und Genf nur wenig an der kurz andauernden täglichen Periode, hingegen ziemlich merklich an der jährlichen Periode der Temperatur Anteil nimmt.

Die beiden Perioden der barometrischen Höhenmessungen rühren also, wie auf diese Weise erkannt werden kann, davon her, daß dem Luftgewichte, welches zur Basis der Rechnung dient, falsche Temperaturen zugeschrieben werden, wenn das arithmetische Mittel der Thermometer-Ableisungen an der oberen und unteren Station oder sonst eine einfache Function derselben als Lufttemperatur eingeführt wird.

Zahlenbelege zu den angeführten Sätzen, Ausführungen und praktische Anwendungen der gefundenen Resultate werden in einer besonderen Brochüre gegeben werden.

Karlsruhe d. 20. Juni 1869.

VIII. *Ueber Wärmeleitung in organischen Körpern: von C. B. Greifs.*

Die Erfahrung hatte gelehrt, daß Körper, welche verschiedene Elasticitätsaxen haben, nach den Richtungen dieser Axen auch in anderen physikalischen Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen. Von dieser Erfahrung ausgehend

hatte Senarmont die Wärmeleitungsfähigkeit in krystallisirten Körpern untersucht, und war zu den bekannten, schönen, von ihm veröffentlichten Resultaten gekommen. Auf eben diese Erfahrung sich stützend haben dann de la Rive und Decandolle nach der Methode Senarmont's die Wärmeleitungsfähigkeit der Hölzer untersucht, und gefunden, daß dieselbe in der Richtung der Fasern stets grösser ist, als in der darauf senkrechten. Knoblauch hat später ihre Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. Bei den von ihm untersuchten Holzarten war die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit in den angegebenen Richtungen desto grösser, je weniger dicht das Holz war. Auch ich habe mich in der letzten Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und mir zunächst die Frage gestellt, ob auch bei den Hölzern, wie bei den Krystallen, die isotherme Fläche bald ein Umdrehungsellipsoid um die grosse Axe, bald ein dreiaxiges Ellipsoid sey. Zu diesem Behufe habe ich mir von jedem untersuchten Holze sowohl Plättchen in der Richtung der Fasern, als auch solche in der darauf senkrechten Richtung schneiden lassen. Während bei den ersteren das Wachs stets in einer Ellipse schmolz, deren grosse Axe in der Richtung der Fasern lag, bildete bei den letzteren das geschmolzene Wachs ohne Ausnahme einen Kreis. Es ist also bei den Hölzern die Wärmeleitungsfähigkeit senkrecht zur Richtung der Fasern nach allen Richtungen ganz gleich. Die Hölzer verhalten sich in dieser Beziehung wie die Krystalle des quadratischen und des hexagonalen Systems. Ihre isotherme Fläche ist ein Umdrehungsellipsoid um die grosse Axe. Ausserdem ging aber auch noch aus den Versuchen hervor, daß der von Knoblauch auf Grund seiner Versuche ausgesprochene Satz, daß die Verschiedenheit in der Wärmeleitung grösser sey in den weniger dichten Körpern, als in den dichteren, keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Ich erhielt nämlich auf Weissenbuchenholz und auf Nussbaumholz stets eine gestrecktere Ellipse, als auf Tannenholz. Da ferner alle organischen Körper sowohl des Thier- als des Pflanzenreichs

eine ähnliche fibröse Structur, wie die Hölzer zeigen, so lag der Gedanken nahe, die Untersuchung auch auf die übrigen organischen Körper auszudehnen. Ich habe daher nach der Senarmont'schen Methode zunächst folgende pflanzliche Stoffe auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit geprüft: die Rinde der Platane, der Birke, der Fichte, der Buche und der Eiche, das Blatt des Ahorn, der Ulme, der Eiche, der Erle, der *figus elastica* und der *pirus Japonica*, die Wurzel der Weißbuche und der zahmen Kastanie (*castanea vesca*), die Möhre, die Kartoffel, die Kohlrabi, den Apfel, die Birne, die Eichel, die Roskastanie und die Muskatnuss. Von den Thierstoffen wurden der Untersuchung unterworfen: der Magen des Hammels, die Ochsenblase, die Haut eines Rindes, die Klaue eines Kalbs, der Huf eines Ochsen, der Schenkelknochen eines Ochsen, das Büffelhorn, das Hirschhorn, das Elfenbein, die Perlmutter und die Schale von *haliotis* (Seeohr). Wenn die Dimensionen des Körpers es erlaubten, wurden mindestens zwei Schnitte gemacht, ein Längsschnitt und ein Querschnitt, bei mehreren Stoffen konnten aber auch drei Schnitte, nämlich zwei auf einander senkrechte Längsschnitte und ein Querschnitt, hergestellt werden. Alle Versuche wurden 5 bis 6 mal wiederholt, um zu constatiren, daß die Resultate vollkommen übereinstimmten. Die Untersuchung ergab, daß bei allen der Prüfung unterworfenen flächenartigen Gebilden, wie bei den verschiedenen Blättern, der Haut von einem Rinde, der Ochsenblase usw., das geschmolzene Wachs stets eine Ellipse bald von größerer, bald von kleinerer Excentricität bildete. Ziemlich gestreckt z. B. waren die Ellipsen auf den Blättern der Ulme und der Erle, auf der Schale von *haliotis*, auf der Ochsenblase und dem Hammelmagen. Wenn von den Stoffen Längsschnitte und Querschnitte untersucht werden konnten, erhielt ich auf den Längsschnitten ohne Ausnahme Ellipsen, auf den Querschnitten mit den noch zu erwähnenden Ausnahmen Kreise. Die gestrecktesten Ellipsen, die ich bei meinen Versuchen überhaupt bekommen habe, bildeten sich auf den Längsschnitten der Kartoffel, sie waren ent-

schieden noch gestreckter, als diejenigen, welche auf Kalkspath gebildet werden. Andere dagegen hatten eine so geringe Excentricität, wie diejenigen, welche beim Quarz auf einer mit der krystallographischen Hauptaxe parallelen Platte entstehen. Während in den Längsschnitten die große Axe der Ellipse in der Regel in der Längsrichtung lag, war dieselbe in dem Längsschnitt der Eichel senkrecht zur Länge. Was endlich die erwähnten Fälle betrifft, in welchen bei den Querschnitten keine Kreise, sondern auch Ellipsen gebildet wurden, so kamen diese vor bei den Wurzeln der Weißbuche und der zahmen Kastanie, bei den Rinden der Fichte und der Eiche und bei dem Hufe des Ochsen. Die Querschnitte der Rinden waren Schnitte senkrecht zur Länge des Stamms, und der Querschnitt des Hufes war ein Schnitt senkrecht zur Länge der Sohle des Hufes. Bei den erwähnten Wurzeln und Rinden waren die Ellipsen der Querschnitte weniger gestreckt, als diejenigen der Längsschnitte, bei dem Hufe war es grade umgekehrt.

Werden die Ergebnisse der angeführten Versuche zusammengefaßt, so lassen sie sich in folgenden zwei Sätzen aussprechen: 1) Wie in den Krystallen mit Ausnahme derjenigen des regulären Systems ist auch in allen organischen Körpern die Wärmeleitungsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden; und 2) die isotherme Fläche in den organischen Körpern ist bald ein Umdrehungsellipsoid, wie bei den Krystallen des rhombischen, des monoklinischen und des triklinischen Systems.

IX. Ueber den Feldspath vom N    dal in Norwegen; von C. Rammelsberg.

Vor einiger Zeit beschrieb Prof. v. Rath den Feldspath aus dem Norit des N    dal in Norwegen ¹⁾, welcher sehr deutliche Zwillingsstreifung und ein V.-G. = 2,714 besitzt. Die Analyse erwies ihn als einen Kalk-Natronfeldspath mit vorherrschendem Kalk (etwa 15 Proc.) und nur wenig Natron (1,86 Proc.), allein das gefundene Verhältniss der Bestandtheile erlaubte nicht, diesen Feldspath, gemäss dem von Tschermak aufgestellten Gesetze, als eine Mischung von Kalkfeldspath (Anorthit) und Natronfeldspath (Albit) zu betrachten. v. Rath zog daher die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes in Zweifel und suchte die Selbstständigkeit der Labradorconstitution, wenigstens für diesen Feldspath, wiederherzustellen.

Auf Tschermak's Veranlassung übergab v. Rath demselben eine Probe des Materials, welche von E. Ludwig in Wien analysirt wurde. Dieser fand fast doppelt soviel Natron (3,3 Proc.), auch mehr Thonerde, jedoch weniger Kieselsäure. Auf Grund dieser Untersuchung erklärte Tschermak den Feldspath vom N    dal, im Einklang mit seinem Gesetz, für eine Mischung von 25 Proc. Albit und 75 Proc. Anorthit ²⁾.

Prof. v. Rath nahm hieraus Anla  s, Kieselsäure, Thonerde und Kalk abermals zu bestimmen, und erhielt für dieselben nahe gleiche Werthe wie früher ³⁾.

Bei dieser Lage der Sache bat mich mein verehrter Freund Rath unter Zusendung einiger Grm. des Mineralpulvers, jene drei Bestandtheile zu bestimmen. Bei Mitthei-

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 424.

2) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. v. 1. Juli 1869, und ferner: Diese Ann. Bd. 138, S. 162.

3) Diese Ann. Bd. 138, S. 171.

lung des Resultats machte ich ihn darauf aufmerksam, daß eine wiederholte Natronbestimmung unerläßlich, und daß eine *genaue* Thonerdebestimmung nur bei dieser Gelegenheit möglich sey, wo die Kieselsäure zuvor (durch Fluorwasserstoff) fortgeschafft wäre. Er entsprach bereitwillig meinem Anerbieten, auch diesen Punkt zu erledigen, durch Mittheilung der Substanz, und bei dieser zweiten Analyse fand ich den Natrongehalt genau ebenso, wie ihn Ludwig gefunden hatte.

Ich stelle hier die sämtlichen Analysen zusammen, nach Abrechnung des Glühverlusts (0,15 Proc. in I, 0,65 in IV).

	Rath.		Rg.		Ludwig
	I.	II.	III.	IV.	V.
Na ² O	1,86			3,29	3,30
Ca O	15,65	16,23	15,33	14,67	15,10
Al O ³	31,35	30,77	32,50	32,27	33,26
Si O ²	51,32	51,78	51,35	(49,77)	48,94
	<u>100,18</u>			<u>100</u>	<u>100,60.</u>
Oder					
Na	1,38			2,44	2,45
Ca	11,18	11,59	10,95	10,48	10,78
Al	16,68	16,37	17,29	17,17	17,69
Si	23,95	24,16	23,96	23,22	22,84.

In II und III würde die Natronmenge, wenn man sie aus dem Verlust berechnen wollte, gar nur 1,22 resp. 0,82 Proc. betragen. Ich habe also zunächst zu erklären, worauf die Differenzen in meinen beiden Analysen (deren Material nach Rath's Versicherung gleichartig war) beruhen. Die Kieselsäure ist in IV (Anal. mit H Fl) aus dem Verlust bestimmt. Da an eine *absolut* genaue Bestimmung des Na, Ca und Al nicht zu denken ist, da kleine Verluste unvermeidlich sind, diese Verluste aber auf den indirekt bestimmten Bestandtheil fallen, und seine wahre Gröfse erhöhen, so kann die *Kieselsäure jedenfalls nicht mehr als 49 $\frac{1}{4}$ Proc. ausmachen*, eher etwas weniger, und ein höherer Gehalt, mehr als

50 Proc., wie ihn die drei ersten Analysen zeigen, ist eben zu hoch, da 49.77 schon ein Maximum ist.

Handelt es sich um eine *genaue* Trennung von Kieselsäure und Thonerde, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten, und ich behaupte, auf vielfache eigene Erfahrungen gestützt, daß eine solche genaue Trennung und Bestimmung beider überhaupt nicht möglich ist, wenn man ein Silikat in bekannter Weise durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufschliesst. Weder die Kieselsäure, noch die Thonerde sind rein, wenn man sie sorgsam prüft, jene hinterläßt, mit Flusssäure abgedampft, immer einen Rückstand, der Thonerde, Kalk (Magnesia), und selbst Alkali enthält, und mit der Thonerde steht es fast noch schlimmer. Ermittelt man nun noch die kleinen Mengen Kieselsäure, die in der sauren Auflösung enthalten sind, und der Thonerde, dem Kalk etc. folgen, so ist es begreiflich, daß man weit eher zuviel als zu wenig Kieselsäure finden wird. Derselbe Umstand war es ja, welcher die Bisilikatnatur der Hornblenden so lange verkennen liefs.

Ist also die Substanz der fünf Feldspathanalysen eine und dieselbe, so erreicht der Gehalt an Kieselsäure nicht 50 Proc., und die Zahlen in I, II und III sind zu groß.

Die Extreme bezüglich der Kieselsäure und Thonerde bieten die Versuche II und V dar. Aber die Summe beider (82,55 und 82,20) differirt nur um 0,35.

Wenn aber unter Voraussetzung der Identität der Substanz die Kieselsäure nicht ganz 50 Proc. beträgt, wie steht es mit der Natronbestimmung in der ersten Analyse?

Niemand hat ein Recht, Rath's Angabe zu bezweifeln. Deshalb mußte die Vermuthung entstehen, die Substanz der Analysen sey nicht identisch, die Feldspathmasse sey nicht homogen, beide Natronmengen seyen das Resultat gleich zuverlässiger Bestimmungen. Hierüber liefs sich durch Behandlung mit Säuren Aufschluß erwarten, und so habe ich eine größere Menge des Gesteins, welches Rath mir übergab, und von welcher das Material zu den früheren Analysen entnommen war, als Pulver mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die Kieselsäure von dem Unzersetzten durch

Kochen mit kohlensaurer Natronlösung getrennt, bevor beide getrocknet waren. Ich erhielt:

Unzersetzt 44,64			
Si O ²	28,00	}	50,38
Al O ³	18,20		32,87
Ca O	7,87		14,21
Na ² O	1,65		2,98
	<u>100,36</u>		<u>100,64.</u>

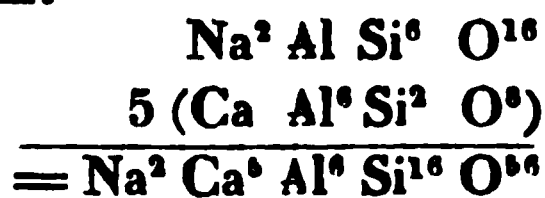
Der zersetzte Antheil hat also die Zusammensetzung des Ganzen. Letzteres ist also kein Gemenge, was auch mit der Beobachtung vollkommen im Einklang steht.

Prof. v. Rath hat, nach Kenntnissnahme dieser Erfahrungen, mir gegenüber sich dahin ausgesprochen, daß auch er an der homogenen Natur der Feldspathsubstanz nie gezweifelt habe, daß er aber allerdings einen Verlust bei seiner Natronbestimmung als möglich erachte. Erst durch diese allein berechnete Selbstkritik wird es erlaubt seyn, Ludwig's und meine Analyse als den Ausdruck der Zusammensetzung des Nöröedaler Feldspaths hinzustellen.

Nun ist das Atomverhältniß

	Al : Si	Na : Ca	Ca : Al	R : Al ¹⁾
IV.	1 : 2,57	1 : 2,45	0,8 : 1	1 : 1
V.	1 : 2,52	1 : 2,5	0,83 : 1	1 : 1.

Geht man von dem einfachen Verhältniß Na : Ca = 1 : 2,5 = 2 : 5 aus, so hat man eine Mischung von 1 Mol. Albit und 5 Mol. Anorthit



berechnet zu

Na ² O	3,23	}	=	{	27,4 Albit
Ca O	14,60				
Al O ³	32,11				
Si O ²	50,06				
	<u>100.</u>				72,6 Anorthit

Es muß dann Al : Si = 3 : 8 = 1 : 2,66 (gef. 2,57 Rg.) seyn.

1) R = Ca + $\frac{\text{Na}}{2}$.

Tschermak's Annahme von 25 Albit und 75 Anorthit ist nicht ganz correct; sie würde das Mol.-Verhältniß beider $= 5 : 28$ ergeben, d. h. $\text{Na} : \text{Ca} = 1 : 2,8$ ($\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,6$) statt $1 : 2,5$.

Der Feldspath vom Nārøedal entspricht also dem für die Kalk-Natronfeldspathe von Tschermak aufgestellten Mischungsregel. Er steht an der Gränze von Anorthit und Labrador, in dem Sinne, wie diese Namen gewöhnlich genommen werden, und sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf jenen Punkt.

**X. *Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme sehr geringer Brechbarkeit;*
von Carl Schultz-Sellack.¹⁾**

Die Absorption, welche Licht und Wärme bei der Durchstrahlung von Stoffen in gewöhnlicher Temperatur erfahren, ist in den wenigsten Fällen charakteristisch in dem Maafse, wie es die Absorption und Emission der glühenden Gase ist. Einige gefärbte Gase, die Verbindungen von Yttrium, Didym und anderen zeigen im sichtbaren Theil des Spectrums hervortretende Absorptionsstreifen; für die meisten Stoffe ist die Farbe nur ein unvollkommenes Merkmal.

Die nicht sichtbaren Wärmestrahlen werden, nach den Versuchen von Masson und Jamin, von den durchsichtigen Stoffen im Allgemeinen um so stärker absorbirt je geringer ihre Brechbarkeit ist; die im Spectrum dem Roth zunächst liegenden dunklen Strahlen werden von den meisten durchsichtigen Substanzen durchgelassen. Die von Kohlenrufs bei 100° ausgestrahlte Wärme wird von fast allen Stoffen so stark absorbirt, daß schon Schichten von mäßiger Dicke für dieselbe undurchdringlich sind. Die Kohlen-

1) Bisher bloß: Carl Schultz.

rußwärme von 100° , welche spectral noch nicht untersucht ist, muß deshalb aus Strahlen von bedeutend geringerer Brechbarkeit als die rothen bestehen. In dünnen Schichten, von weniger als $0,5^{\text{mm}}$, respective $0,1^{\text{mm}}$ Dicke, sind, wie Melloni¹⁾ gezeigt hat, viele Stoffe, wie Glas, Gyps, Glimmer, in äußerst dünner Schicht selbst Kohlenruß, für diese Wärme merklich durchlässig. Auch dünne Wasserschichten, Seifwasserlamellen oder capillare Schichten zwischen parallelen Flußspathplatten, lassen, nach des Verfassers Beobachtung, die Rußwärme sehr reichlich hindurch.

Die Absorptionscoëfficienten für alle von dieser Quelle ausgesendeten Wärmearten sind aber bei diesen Stoffen so groß, daß durch eine Dicke von mehr als 1^{mm} ein beträchtlicher Antheil von Wärme nicht mehr hindurchgeht. Nur Steinsalz, Flußspath, Schwefel absorbiren, nach Melloni's Beobachtungen, Theile der Kohlenrußwärme in so geringem Verhältniß, daß dieselben dicke Schichten dieser Stoffe durchdringen; die gleiche Eigenschaft hat der Schwefelkohlenstoff, die Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, das Brom, nach Tyndall²⁾, der Sylvin nach Magnus³⁾, und wahrscheinlich der Zweifach-Chlorkohlenstoff⁴⁾. Diese Stoffe sind zum Theil Elemente, anderentheils Chloride, ein Fluorid und ein Sulphid.

Ich habe gefunden, daß nicht nur *alle Chlorverbindungen*, sondern auch *Brom-, Jod-, Fluorverbindungen der einfachen Stoffe* und auch eine Anzahl *Sulphide*, welche in dem für diese Untersuchung erforderlichen Zustande erhalten werden konnten, dieselbe Eigenschaft besitzen, *einen beträchtlichen Theil der Rußwärme hindurchlassen*. Die Färbung dieser Stoffe hat also etwas Gemeinsames in Beziehung auf den äußersten Theil des Spectrums.

Als Assistent von Hrn. Prof. Magnus hatte der Verfasser Gelegenheit, den thermoelektrischen Apparat Desselben

1) *Thermochrôse* p. 191.

2) *Phil. Transact.* 1862, p. 67; 1866, p. 83.

3) *Berl. Monatsber.* 1868, S. 307.

4) *Barrett, Phil. Mag.* XXXVI, p. 208.

zur Ermittlung der in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen zu benutzen. Als Wärmequelle diene ein mit Kohlenrufs überzogener, durch Wasserdampf geheizter Metallwürfel und eine Scot'sche Leuchtgasflamme; die Zahlen sind aus den Ablenkungen des Spiegelgalvanometers procentisch auf den Werth der directen Strahlung berechnet.

Durchstrahlte Substanz	Dicke	Durchgehende Wärme- Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Chlorsilber (Ag Cl)	3 ^{mm}	46 Proc.	30 Proc.
Bromsilber (Ag Br)	3	45	42
Bromkalium (K Br)	3	16	13
Jodkalium (K J)	3	11	10
Kryolith (Al, Na, Fl ₁₂)	10	7	23
Zinkblende (Zn S)	5	29	23
Schwefelarsen (As, S ₂)			
mit Schwefel	0,8	21	26
do. do.	3	8	12
Glasiges Selen	0,4	50	36
do.	3	16	5.

Die nicht zur Thermosäule gelangende Wärme geht nur zum Theil durch Absorption, zum Theil durch regelmäßige Reflexion und durch Diffusion verloren. Der wahre Werth der Absorption muß also im allgemeinen geringer seyn als ihn die mitgetheilten Zahlen angeben, welche überdies wegen der unbekannten Zusammensetzung der angewendeten Wärme nicht die Bedeutung von ermittelten Constanten haben können.

Von den untersuchten Stoffen waren vollkommen homogen nur die Zinkblende, von welcher Hr. Prof. Rose mir eine ausgezeichnet klare, schwach gelb gefärbte Platte zur Untersuchung übergab, und das glasige Selen, welches durch Schmelzen und Pressen zwischen dünnen Glastafeln in spiegelnden Platten erhalten war. Die Kryolithplatte, welche ich Hrn. Dr. Krantz in Bonn verdanke, war in der Masse ziemlich klar, aber doch voll feiner Risse.

Chlorsilber und Bromsilber werden durch Schmelzen im

Chlor-, respective Bromdampfstrom als vollkommen glasklare Massen erhalten, denen man durch Umschmelzen zwischen dünnen Glasplatten glatte Oberflächen geben kann. Die Salze haften an dem Glase außerordentlich fest; erwärmte concentrirte Salpetersäure, welche die Salze selbst nicht merklich angreift, zieht sich aber capillar zwischen das Glas und das Silbersalz und bewirkt die Trennung. Das Chlorsilber erscheint vollkommen farblos, das Bromsilber hell bernsteingelb; geschmolzen und stärker erhitzt sind beide Salze dunkelbraun.

Durch Schmelzung erhaltene Platten von Chlornatrium lassen, wie schon Knoblauch fand ¹⁾, die Rufswärme hindurch. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium geben geschmolzen, glasklare Massen, wenn die Substanzen in klaren Krystallen angewendet werden, wie man dieselben durch sehr langsames Verdunsten der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Durch das Zusammenziehen beim Erstarren bilden sich indessen meist zunächst der erstarrenden Oberfläche Hohlräume und Bläschen, so daß die Platten niemals völlig homogen und durchsichtig sind. Jodsilber erstarrt zunächst zu einer hellgelb durchsichtigen glasigen Masse, welche aber bei weiterem Erkalten plötzlich trübe wird. Aehnlich verhalten sich Chlorblei und andere Haloidsalze; das Chlorblei färbt sich beim starken Erhitzen im Chlorstrom nicht dunkel.

Glasiges Selen wurde in der angegebenen Weise in Platten erhalten; Platten von weniger als 1^{mm} Dicke lassen von dem leuchtenden Spectrum des directen Sonnenlichtes nur eine ziemlich schmale Bande im alleräußersten Roth hindurch, Platten von mehr als 2^{mm} Dicke lassen auch das intensive Sonnenlicht nicht mehr wahrnehmbar durchdringen. Das durch fortgesetztes Erwärmen des glasigen Selen auf 150° erhaltene krystallinische Selen ist selbst in dünnen Schichten für Licht und Wärme undurchdringlich.

In derselben Weise wurden Platten erhalten aus einer Mischung von Schwefelarsen mit Schwefel. Diese Mischung

1) Pogg. Ann. Bd. 120, S. 177.

gen, wenn sie nicht mehr als höchstens 3 Th. Schwefel auf 1 Th. Dreifachschwefelarsen enthalten, erstarren zu amorphen glasigen Massen von gelbbrauner Farbe, welche bei grossem Schwefelgehalt erst nach Wochen hart und spröde werden.

Eine Anzahl flüssiger Verbindungen und Auflösungen von Stoffen, welche fest nicht in geeignetem Zustande erhalten werden konnten, wurden in einem mit planparallelen, 2^{mm} dicken Steinsalzplatten verschlossenen Glasgefäß in 8^{mm} dicker Schicht untersucht.

Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen geben die durch das gefüllte Gefäß hindurchgehende Wärme in Procenten von der durch das leere Gefäß hindurchgehenden Menge, und ergeben deshalb noch weniger als die in der ersten Tabelle aufgeführten absoluten Werthe der Absorption.

Durchstrahlte Substanz	Durchgehende Wärme	
	Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Zinnchlorid (Sn Cl_4)	44 Proc.	80 Proc.
Schwefelchlorid (S Cl_2)	41	95
Schwefelkohlenstoff (C S_2)	50	51
Phosphor in Schwefelkohlenstoff	52	57
Zinnjodid (Sn J_4) in Schwefelkohlenstoff	44	47
Dreifachchlorkohlenstoff ($\text{C}_2 \text{Cl}_6$) in C S_2	5	38
Chloroform (C H Cl_3)	2	30
Aethylenchlorid ($\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$)	0	12
Aethyljodid ($\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}$)	0	12.

Die Phosphorlösung enthielt auf 10 Th. Phosphor nur 1 Th. Schwefelkohlenstoff, die Lösung von Zinnjodid 1,5 Th. Sn J_4 und 1 Th. C S_2 , die Lösung von Chlorkohlenstoff 1 Th. $\text{C}_2 \text{Cl}_6$ und 4 Th. C S_2 .

Die Stoffe, welche für die Rufswärme atherman sind, wie Paraffin, Kampher und andere, sind auch in Schwefelkohlenstofflösung atherman; umgekehrt darf man aus der

Diathermasie der Lösungen wohl auf die Diathermasie der gelösten Stoffe schließen.

Nach den vorstehenden Versuchen ist es wahrscheinlich, daß die Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen aller Elemente in fester oder flüssiger Form für die Kohlenrusswärme von 100° theilweise diatherman sind; ebenso viele Sulphide. Die Haloidverbindungen complexer Radicale, von Ammonium, Aethyl, Aethylen usw. scheinen die Eigenschaft der Verbindungen der Elemente nicht zu theilen. Die Sauerstoffverbindungen dagegen, wie Wasser, Borsäure, arsenige Säure sind meistens starke Absorbenten dieser Wärme. Von den Elementen sind die sogenannten Metalloide für die Rufswärme anscheinend gut durchlässig; vielleicht ist auch der Kohlenstoff, als schwarze Kohle ein sehr starker Absorbent der Wärme, als Diamant für die Rufswärme diatherman. Die Metalle Gold und Silber sind selbst in durchsichtigen Blättchen für dunkle Wärme opak, wie schon Knoblauch¹⁾ beobachtet hat.

Man hat früher angenommen, daß alle Stoffe die dunkle Wärme um so stärker absorbiren, je geringer ihre Brechbarkeit ist, die Wärme von dunklen Wärmequellen stärker als die von leuchtenden. Eine Ausnahme hiervon machte nach Melloni's Beobachtung²⁾ nur der Kohlenruss in sehr dünner Schicht; derselbe absorbirt umgekehrt die Wärme von leuchtenden Quellen stärker als die von dunklen. Dasselbe Verhalten zeigen in hervortretender Weise eine Anzahl der in der ersten Tabelle aufgeführten Stoffe: Selen, Zinkblende, Chlorsilber.

Diese Stoffe müssen also für gewisse Wärmearten, zwischen den äußersten dunklen Strahlen welche sie durchlassen und dem Roth im Spectrum ein hervortretendes Absorptionsvermögen haben, also Absorptionsbanden im dunklen Theil des Spectrums zeigen.

Berlin, Juni 1869.

1) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 161.

2) Ann. d. chim. t. 72, p. 40.

XI. *Auffindung von Diamanten in Böhmen.*

Hr. Dr. A. Schafarik, Prof. d. Chemie am böhmischen polytechnischen Landesinstitute, veröffentlicht unter d. 15. Jan. dieses Jahres in einer Prager Zeitung folgende, uns mitgetheilte Nachricht.

Acht Meilen nordwestlich von Prag, zwischen der Eger und dem Mittelgebirge, liegen westlich von Libochovitz die Granatgruben von Dlaschkovitz, welche dem Grafen von Schönborn gehören, seit langem ausgebeutet werden und schon lange wissenschaftlich bekannt und von Prof. A. E. Reufs beschrieben sind. Etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Klafter unter dem Acker- und Lehm Boden liegt dort auf den horizontalen Schichten des Plänerkalkes eine Reihe ausgedehnter flacher Mulden, die sich vom Basaltgebirge nach dem Flusse zu senken und von einer 1 bis 2 Klafter mächtigen Geröllschichte ausgefüllt sind. Das Gerölle besteht vorwiegend aus Brocken von Basalt, daneben noch Gneis, Sandstein, Plänerkalk, und ist gemengt mit Sand und Grus. Letzterer führt neben vorwiegenden Quarzkörnern auch kleine Körner verschiedener Edelsteine, namentlich Pyrop (sogenannten böhmischen Granat), Zirkon, Spinell (sowohl rothen — sogenannten Rubis-Balais, als schwarzen — sogenannten Pleonast), Korund (gewöhnlich blaugrau, unreinen sog. Sapphir), Chrysolit, und (selten) Turmalin. Von diesen wird nur der Pyrop durch Graben, Waschen und Auslesen des Sandes gewonnen und verschliffen, die übrigen wegen ihrer Unreinheit nicht beachtet: höchstens gelangt hie und da etwas davon in Mineraliensammlungen. Die Frau Gräfin von Schönborn läßt indeß die seltenen, etwas ansehnlicheren Exemplare der letztgenannten Edelsteine sammeln, schleifen und zu kleinen Bijoux fassen, um sie als böhmische Souvenirs zu verwenden, deren Hauptwerth natürlich in ihrer relativen Seltenheit liegt. Unlängst kam nun unter mehren derlei Steinchen eins in die Schleiferei, welches die Aufmerksamkeit der

Steinschleifer dadurch erregte, daß es nicht nur vom Smirgel nicht angegriffen wurde, sondern im Gegentheile die Schleifscheibe angriff. Der Glanz des Steinchens erregte die Vermuthung, daß es Diamant sey. Hr. Hauptkassier Mašek brachte dasselbe nach Prag zu Hrn. Professor Krejčí. Mein Kollege zeigte mir den Stein am 12. d. M. und bat mich, ihn chemisch zu untersuchen, da dieß doch die meiste Sicherheit gebe. Es war uns zwar beiden unwahrscheinlich, daß der Stein Diamant sey, wahrscheinlicher Korund oder Chrysoberyll; um ihn jedoch nicht ohne Noth zu beschädigen, beschloß ich, vorher die physikalischen Eigenschaften genau zu untersuchen. Nachdem eine vorläufige Bestimmung des specifischen Gewichtes ein ungünstiges Resultat ergeben hatte, nahm ich den Stein nach Hause, um seine Härte zu prüfen. Er ritzte Topas, Zirkon, Spinell und Chrysoberyll mit Leichtigkeit; hierauf nahm ich einen blauen sibirischen Korund (den härtesten Stein nächst Diamant), auch dieser wurde tief und kräftig geritzt. In größter Spannung ergriff ich nun einen braunen ostindischen Diamant und versuchte das Steinchen zu ritzen, aber nach längerem kräftigen Reiben blieb dasselbe *gänzlich unversehrt*. *Es war somit Diamant*. Sogleich eilte ich in mein Laboratorium und nahm nochmals mit möglichster Sorgfalt das specifische Gewicht; im Mittel aus zwei Versuchen fand ich 3,53, vollkommen dasjenige des Diamants. Auch die übrigen physikalischen Versuche ergaben die Eigenschaften des Diamants. Die chemische Untersuchung war überflüssig geworden.

Der erste böhmische Diamant, von mir als solcher erkannt, wiegt genau 57 Milligrammen oder $\frac{1}{4}$ Karat, ist licht weingelb, und hat annähernd Würfelform mit stark verstümmelten Ecken und Kanten, auch sehr unebenen, aber dennoch glatten und glänzenden Flächen. Der kleinste Durchmesser ist $2\frac{1}{2}$, der größte 4 Millimeter; auf der einen Seite besitzt er einen einspringenden Winkel, was beweist, daß er ein unvollkommen ausgebildeter Zwillingskrystall ist; auf einer zweiten Fläche trägt er mehre tiefe scharfkantige glatte Eindrücke von anderen Krystallen, in deren Nähe er

sich gebildet hat; unter einem starken Mikroskope sieht man die Mehrzahl der Flächen von zahlreichen parallelen Streifen (Krystallkanten) bedeckt, gemengt hie und da mit dreieckigen Vertiefungen und spiegelglatten, außerordentlich glänzenden vorragenden Octaëderflächen (bis 0,2 Millimeter groß). Durch Reiben wird der Stein stark positiv elektrisch. Beim Erwärmen auf etwa 150° konnte ich im Dunkeln keine Phosphoreszenz bemerken; aber diese kann beim Aufkitten behufs des Schleifversuches durch die Erhitzung zerstört worden seyn. Im polarisirten Lichte spielt er Farben, wie schon Hr. Prof. Krejčí bemerkt hatte, was sonst octaëdrisch krystallisirte Körper nicht thun; aber schon Sir David Brewster hat diese Anomalie beim Diamanten beobachtet, und auch ich fand, daß ein kleiner grüner Diamant aus Brasilien, den ich zum Vergleiche nahm, noch stärkere Farben zeigte, als unser böhmischer. Mikroskopische Höhlungen oder Einschlüsse konnte ich nicht bemerken. Was die Härte betrifft, so sind bekanntlich nicht alle Diamanten gleich hart; es giebt welche, die jedem Schilfe widerstehen (holländisch Divelsteene, d. i. Teufelsteine genannt). Der ostindische gilt für härter als der brasilianische, und wird daher vorwiegend zum Glasschneiden verwendet. Es ist nun interessant, daß der böhmische hierin dem ostindischen gleicht; die beiden hatten einander nichts an; während dagegen ein spitziger brasilianischer Splitter, womit ich unseren Stein anhaltend und stark rieb, gänzlich seine Spitze verlor, ohne daß der böhmische Stein unter dem Mikroskope eine Spur eines Ritzes zeigte.

Diamanten wurden bisher gefunden: 1) in Ostindien, und zwar in zwei getrennten Gegenden Vorderindiens, ferner auf den Molucken: Borneo, Celebes, Java — dort überall seit den ältesten Zeiten; 2) in Brasilien, seit 1728 bekannt; 3) am Ural 1829, während Humboldt's sibirischer Reise, zuerst in Krestowozdwižensk, östlich von Perm, also auf *europäischer* Seite, später (bis 1839) noch an drei anderen Orten, wovon 1 auf europäischer, 1 auf asiatischer Seite, 1 in dem ganz vom Gebirge umschlossenen Thale von

Miask, berühmt durch seinen Mineralreichthum; 4) bald nachher in Mexico (Sierra Madre); 5) in Nordamerika, 1847 bis 1850 in Carolina und Georgia, später in Californien; 6) in Australien (Colony Victoria) 1860; 7) endlich 1867 in Südafrika, nördlich von der Capcolonie. Hieran reiht sich als 8) und erste, eigentlich europäische Fundstätte Böhmen. Dieselbe ist wichtig für die Frage nach dem räthselhaften Ursprunge des Diamanten, welchen Brewster, Liebig und andere bedeutende Forscher in der organischen Natur zu suchen geneigt sind, weil Diamant bis jetzt nur in älteren sedimentären Schichten vorkommt und bei sehr starker Hitze verkohlt; in Blaschkowitz haben wir ihn gesellt mit Mineralien, welche entschieden ursprünglich im plutonischen Basalt eingewachsen waren, finden auch nirgends in der Nähe jene Gesteine, welche den brasilischen, uralischen und indischen Diamant begleiten. Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Bei dem skeptischen Zuge unserer Zeit muß man auf Zweifel am Blaschkovitzer Funde gefaßt seyn; auch über die ersten uralischen Funde wurde ausgestreut, man habe absichtlich geschnittene brasilische Steine dem Sande beigemengt, und doch sind laut eines Berichtes des berühmten Montanisten Zerrenner, Inspector der Krondiamantwäschereien, 1829 bis 1847 daselbst 64 verschiedene rohe Diamanten gefunden worden. Ueberlassen wir also die Zweifler dem Zweifel und uns der Freude am Funde, welchem nun, bei einmal geweckter Aufmerksamkeit, gewiß früher oder später andere folgen werden, sicher nicht häufige, sonst wären sie schon früher geschehen ¹⁾).

1) Mit Bezug auf die Notiz des »Prager Abendblattes«, wonach der Trübliecer Stein nichts als Zirkon seyn soll, nur so viel: Zirkon ist in Trüblitz fast so häufig wie Pyrop, aber Härte und specifisches Gewicht sind so verschieden von jenen des Diamantes, daß nur ein *Dilettant* sich durch Zirkon täuschen lassen kann.

XII. *Erste Entdeckung der Wärmewirkung der Mondstrahlen.*

Die Frage, ob die Mondstrahlen eine Wärmewirkung ausüben, von der man glauben sollte, sie wäre durch die Versuche von Melloni i. J. 1846 zur Genüge bejaht worden ¹⁾, ist in neuerer Zeit veranlaßt durch Versuche von Marié-Davy, der diese Wirkung anfangs in Zweifel stellte ²⁾, später aber doch wiederum einräumte ³⁾, Gegenstand abermaliger Verhandlungen und geschichtlicher Erörterungen ⁴⁾ gewesen, welche letztere Hr. Zantedeschi dahin ergänzt hat ⁵⁾, daß nicht Melloni, sondern Geminiano Montanari der erste Entdecker der Mondswärme sey. Derselbe habe sie mittelst gewöhnlicher Thermometer, Linsen und Spiegel dargethan und in seinem Werke: *L'astrologia convita di falso*, 4^o Venezia 1685, beschrieben, auch sey sie von Paolo Frisi in seinen *Opuscoli filosofici*, Milano 1781, bestätigt worden.

Eine fernere Bestätigung derselben liefern übrigens die neuere gründliche Untersuchung des Lord Rosse (*Philos. Magaz.* 1869 Oct., p. 314) und die des Hrn. Baille (*Compt. rend. T. LXIX* (1869) p. 960). Ersterer findet, daß sich die Mondwärme zur Sonnenwärme wie 1:79000 verhält, und Letzterer kommt zu dem Resultat, daß der Vollmond im Sommer zu Paris eben so viel Wärme ausstrahle als eine schwarze Fläche von 100° C. in 35 Meter Entfernung von der Thermosäule.

1) Diese Ann. Bd. LXVIII, S. 220.

2) *Compt. rend. T. LXIX*, p. 705.

3) *Compt. rend. T. LXIX*, p. 922 et 1154.

4) *Volpicelli*, *Ib.* p. 920.

5) *Zantedeschi*, *Ib.* p. 1070.

1870.

ANNALEN

No. 2.

DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

1. *Thermochemische Untersuchungen;*
von Julius Thomsen.¹⁾

IV. Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbindungen.

Die Säuren des Bor, Silicium, Titan und Zinn gehören zu denjenigen, für welche die Basicität noch sehr unsicher ist, und deren Aequivalent nur auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist. Diese Säuren sind bis jetzt noch nicht auf thermischem Wege von andern Experimentatoren untersucht worden, und selbst ich habe vor 15 Jahren nur (diese Annalen Bd. 91, S. 88) die Borsäure und Kieselsäure einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.

1. Die Borsäure.

Die Neutralisationsversuche mit der Borsäure sind wie die schon besprochenen Versuche ausgeführt und umfassen die Reaction von $\frac{1}{2}$ bis 6 Aequivalenten Borsäure ($B(O)^2$) auf ein Aequivalent Natron. Die Concentration der Lösungen war $Na + 300H$ und $B + 300H$; in den Versuchen No. 102 bis 103, wo Borsäure auf doppelt borsaures Natron wirkte, ist die Concentration $Na B^2 + 400H$ und $B + 200H$. In dem nachstehenden Detail der Versuche haben alle Zeichen dieselbe Bedeutung wie vorher.

1) Die drei ersten Abtheilungen dieser Arbeit finden sich in Bd. 138, S. 65, 205 und 497 dies. Annal.

$(\dot{\text{Na}} \text{ Aq}, \frac{1}{3} \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

No.	α	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
96	$\ddot{\text{B}}$ 225 ^{gr}	$\dot{\text{Na}}$ 675 ^{gr}	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,140 \\ 18,218 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,630 \\ 18,355 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,455 \\ 19,260 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 863^c \\ 857 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{4} \end{array} \right.$	3440 ^c

 $(\dot{\text{Na}} \text{ Aq}, \frac{2}{3} \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

97	360	540	$\left\{ \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,350 \\ 18,350 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,368 \\ 18,210 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,870 \\ 19,765 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1359 \\ 1369 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	6820
----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	------

 $(\dot{\text{Na}} \text{ Aq}, \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

98	450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 17,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,900 \\ 16,830 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,425 \\ 17,250 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,491 \\ 18,865 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1672 \\ 1668 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right.$	10005
----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	-------

 $(\dot{\text{Na}} \text{ Aq}, \frac{4}{3} \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

99	$\dot{\text{Na}}$ 386	$\ddot{\text{B}}$ 514	$\left\{ \begin{array}{l} 17,8 \\ 17,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,000 \\ 17,885 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,245 \\ 18,063 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,750 \\ 19,605 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1475 \\ 1470 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 1 \end{array} \right.$	10307
----	--------------------------	--------------------------	---	---	---	---	---	---	-------

 $(\dot{\text{Na}} \text{ Aq}, \frac{5}{3} \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

100	337,5	562,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,5 \\ 18,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,055 \\ 18,030 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,903 \\ 18,723 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,052 \\ 19,933 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1335 \\ 1339 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	10696
-----	-------	-------	---	---	---	---	---	---	-------

 $(\dot{\text{Na}} \text{ Aq}, 2 \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

101	300	600	$\left\{ \begin{array}{l} 19,0 \\ 19,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,300 \\ 18,420 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,790 \\ 18,455 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,975 \\ 19,800 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1229 \\ 1238 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right.$	11101
-----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	-------

 $(\dot{\text{Na}} \ddot{\text{B}}^2 \text{ Aq}, 2 \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

102	$\dot{\text{Na}} \ddot{\text{B}}^2$ 450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,4 \\ 18,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,640 \\ 16,665 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,380 \\ 18,375 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,750 \\ 18,700 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 221 \\ 221 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right.$	1768
-----	--	-----	---	---	---	---	---	---	------

 $(\dot{\text{Na}} \ddot{\text{B}}^2 \text{ Aq}, 4 \ddot{\text{B}} \text{ Aq})$

103	300	600	18,5	18,580	18,355	18,655	206	$\frac{1}{4}$	2472
-----	-----	-----	------	--------	--------	--------	-----	---------------	------

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a(t_e - t_s) + (b + p)(t_e - t_s) + \frac{a^2}{450}q,$$

indem hier $p = 13^{\text{er}}$ und $q = 0$.

Die Resultate verglichen mit meinen älteren Bestimmungen sind die folgenden:

<i>m</i>	(Na Aq, <i>m</i> B Aq)	
	neue Versuche	ältere Versuche
$\frac{1}{3}$	3440 ^c	3632 ^c
$\frac{2}{3}$	6820	7272
1	10005	10024
$\frac{4}{3}$	10307	10472
$\frac{5}{3}$	10696	.
2	11101	11320
4	12869	.
6	13573	.

Die älteren Versuche, bei welchen ich bei weitem nicht die Genauigkeit erwarten konnte, welche ich jetzt erreiche, stimmen doch sehr gut mit den neuen Versuchen.

Wenn man aus der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation das Aequivalent der Borsäure ableiten will, dann muß man es, entsprechend der gewöhnlichen Annahme, als B O^3 annehmen; denn bei der Neutralisation des Natrons mittelst Borsäure steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge bis diese B O^3 gegen ein Aequivalent Natron beträgt. Von diesem Punkte an fällt plötzlich der Zuwachs der Wärmeentwicklung bei steigender Säuremenge auf 10 bis 11 Proc. der vorhergehenden, und es ist demnach für B O^3 ein Bruch in der Linie, welche graphisch die Wärmeentwicklung darstellt. Ein ähnliches Verhalten haben alle die schon besprochenen Säuren gezeigt; sobald der Neutralisationspunkt erreicht worden ist, entsteht eine plötzliche Aenderung in der Wärmetönung.

Die Wärmeentwicklung durch einen Ueberschuss von Borsäure steigt allmählich mit der Menge der Säure: bei 2 Aequ. Borsäure beträgt sie 11 Proc. und bei 6 Aequiva-

lenten 35 Proc. mehr als die Neutralisationswärme; die Wärmeentwicklung scheint sich einem Maximum zu nähern, das aber wohl bedeutend höher liegt als dasjenige für 6 Aequ. Säure.

Dafs die Borsäure eine schwache Säure ist, zeigt schon ihr ganzes chemisches Verhalten, und es wird auch auf thermischem Wege völlig bekräftigt. Ich habe die *Avidität* der Säure auf gewöhnlichem Wege bestimmt durch die Einwirkung der Säure auf schwefelsaures Natron und umgekehrt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf borsaures Natron. Im ersten Falle zeigt sich, dafs die Borsäure fast gar nicht auf schwefelsaures Natron wirkt, im letzten Falle, dafs die Schwefelsäure die Borsäure fast vollständig aus ihrer Verbindung mit dem Natron verdrängt. Die Versuche sind die folgenden:

(Na \ddot{S} Aq, \ddot{B} Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
104	20,2	20,390	19,935	20,150	—8°	{ $\frac{1}{6}$	— 33°
	20,2	20,160	19,940	20,045	—3		

(Na \ddot{B} Aq, \ddot{S} Aq)

105	20,2	21,055	20,882	21,925	883	{ $\frac{1}{6}$	5268°
	20,2	20,920	20,448	21,630	873		

Es ist in den Versuchen No. 104 $p = 13^{\text{er}}$ und $q = 0$; in den Versuchen No. 105 ist $p = 10^{\text{er}}$ und $q = 12^{\text{c}}$; in allen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{er}}$.

Dafs die *Avidität* der Borsäure sehr gering ist, geht aus diesen Versuchen hervor; sie läßt sich aber nicht genau bestimmen. Nach dem früher Entwickelten sollte die Differenz der Resultate No. 104 und 105 gleich seyn der Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Borsäure; man findet nun

$$15689^{\circ} - 10005^{\circ} = 5684^{\circ}$$

$$5268^{\circ} - (-33^{\circ}) = 5301^{\circ}$$

Die letzte Differenz fällt demnach etwas niedriger aus als die

erste, etwa um $2\frac{1}{2}$ Proc. der Neutralisationswärme. Es ist dieses ein Verhalten, das ich bei mehreren schwachen Säuren beobachtet habe, und das darauf hinzudeuten scheint, daß die entgegengesetzten Zersetzungen nicht genau denselben Grad erreichen. Ich werde später darauf zurückkommen.

2. Die Kieselsäure.

Die Untersuchungen über das thermische Verhalten der Kieselsäure sind mit Schwierigkeiten verknüpft wegen der Leichtigkeit, mit welcher die gelöste Kieselsäure coagulirt, sobald sie sich in neutraler Lösung befindet. Die Neutralisationsversuche wurden theils mit gelöster, theils mit gelatinirter Kieselsäure angestellt; es zeigte sich, was mich anfangs überraschte, daß kein bemerkungswerther Unterschied in der Neutralisationswärme stattfindet, man mag gelöste oder gelatinirte Säure anwenden. Ebenso zeigte sich keine Wärmeentwicklung, wenn ich die Kieselsäure im Calorimeter selbst coaguliren liefs. Es scheint dieses alles darauf hinzudeuten, daß die latente Lösungswärme der Kieselsäure jedenfalls sehr gering ist, was wahrscheinlich auch der Fall ist mit allen sich gelatinös ausscheidenden Körpern.

Die Kieselsäurelösung wurde aus einer Lösung von reinem kieselsaurem Natron, dessen Zusammensetzung aufs genaueste bestimmt worden war, dargestellt, indem die zur Sättigung des Natrons nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurde. Die so gebildete Lösung, die für jedes Aequivalent Kieselsäure 133, 200 oder 400 Aequivalente Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit verschiedener Menge Natronlösung behandelt und die Wärmeentwicklung bestimmt. Gewöhnlich coagulirte die Kieselsäurelösung nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten, und der zweite der für jede Reaction gemachte Versuch ist deshalb größtentheils mit coagulirter Kieselsäure angestellt; es stellte sich kein bemerkbarer Unterschied in der Wärmetönung für diese zwei Zustände der Kieselsäure heraus.

Das Detail der Versuche ist das folgende:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$ Si Aq)

No.	a	b	T	t ₁	t ₂	t ₃	r	s	pro Aeq.
106	450	450	{	20,0	19,525	19,670	19,970	349 ^e	{ $\frac{1}{2}$ 1364 ^e
				20,0	19,550	19,618	19,940	333	

(Na Aq, $\frac{2}{3}$ Si Aq)

107	450	450	{	20,2	19,450	20,082	20,505	679	{ $\frac{1}{3}$ 3692
				20,2	19,465	20,065	20,490	667	

(Na Aq, $\frac{3}{4}$ Si Aq)

108	450	550	{	20,1	19,578	20,630	21,135	938	{ $\frac{1}{4}$ 3772
				20,0	19,745	20,645	21,330	948	

(Na Aq, $2\frac{1}{2}$ Si Aq)

109	450	450	{	21,0	21,060	21,822	21,765	581	{ $\frac{1}{2}$ 4232
				21,0	20,950	21,150	21,620	527	

(Na Aq, $3\frac{1}{2}$ Si Aq)

110	300	600	{	20,9	20,665	20,962	21,510	594	{ $\frac{1}{2}$ 5332
				18,5	18,200	18,540	19,070	591	

(Na Aq, $4\frac{1}{2}$ Si Aq)

111 112	300	600	{	20,0	20,075	19,440	20,250	553	{ $\frac{1}{2}$ 6534
				20,1	20,020	19,435	20,210	536	

(Na Aq, $6\frac{1}{2}$ Si A)

113 114	300	600	{	20,0	20,125	19,968	20,480	426	{ $\frac{1}{2}$ 7956
				20,0	19,935	19,783	20,330	458	

Es ist in diesen Versuchen $p = 9,7^{\circ}$ und $q = 10^{\circ}$.

In den Versuchen No. 111 bis 114 wurde ein ganz eigenthümliches Phänomen beobachtet. Die Temperatur t , wurde wie gewöhnlich abgelesen, etwa 1 Minute nach stattgefundenener Mischung der Flüssigkeiten; kurz nachher trat in allen vier Versuchen ein ziemlich plötzliches Herunter-

gehen der Temperatur ein, und diese wurde dann wieder constant einige Hundertelgrade unter der Temperatur t_a . Ich kann mir dieses Phänomen nicht anders erklären als durch Eintreten einer Molecularänderung in der Kieselsäure durch den Einfluß des Natrons, ein Auftreten eines andern isomeren Zustandes. Dieses Verhalten wurde nicht in den 10 ersten Versuchen beobachtet, und die isomere Umänderung scheint demnach nur einzutreten, wenn das Aequivalentverhältniß der Kieselsäure zum Natron 4 oder darüber ist. Die beobachteten Temperaturen t_a sind unten angegeben, ebenso wie die daraus abgeleiteten Werthe.

No.	t_a	r	pro Aeq.
111	20,210	517°	} 6126°
112	20,175	504	
113	20,440	389	} 7390
114	20,300	431	

Es ist demnach bei der Reaction in den Versuchen No. 111 bis 112 eine Absorption von 408° und in den Versuchen No. 113 bis 14 eine Absorption von 566° eingetreten.

Die Unsicherheit, mit welcher die Resultate bezüglich der Neutralisation der Kieselsäure stets behaftet seyn werden, veranlaßten mich einige Monate später die Versuche mit einer aufs Neue dargestellten und analysirten Lösung zu wiederholen. Das Detail dieser Versuche war folgendes:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$ Si Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
115 } 116 }	Na 450	Si 450	{	18,4	18,655	18,535	18,955	338°	{ $\frac{1}{2}$ 1342°
				18,4	18,620	18,452	18,890	338	

Na Aq, Si Aq)

117	450	450	{	18,4	18,730	19,332	19,725	639	{ $\frac{1}{2}$ 2538
				18,4	18,490	19,220	19,540	630	

(Na Aq, $\frac{3}{2}$ Si Aq)

118	450	450	{	18,4	18,385	18,970	19,130	418	{ $\frac{1}{2}$ 3324
				18,4	18,362	18,985	19,120	413	

(Na Aq, 2 Si Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
	Na	Si							
119	450	450	{ 18,5 18,5	18,138 18,190	18,938 18,825	19,135 19,105	549 ^c 551	{ $\frac{1}{8}$	4400 ^c

(Na Aq, 4 Si Aq)

120,	300	600	{ 18,6 18,6	18,775 18,455	19,420 19,335	19,785 19,630	532 540	{ $\frac{1}{17}$	6432
121)									

Es ist in diesen Versuchen wie vorher $p = 9,7^{\text{r}}$ und $q = 10^{\text{c}}$.

Auch in diesen Versuchen zeigten sich *isomere Umänderungen in der Kieselsäurelösung*. Erstens beobachtete ich in den Versuchen No. 120 bis 121 ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen eine ziemlich plötzliche Abnahme der Temperatur der Mischung, nachdem sie schon einige Zeit auf der Temperatur t_c gestanden hatte; es betrug die Absorption pro Aequivalent Natron 270^c. Zweitens beobachtete ich in den Versuchen No. 115 bis 116, daß die Temperatur der Mischung einige Zeit constant blieb, etwa 0°,1 unter der Temperatur t_c , welche sie dann ziemlich plötzlich erreichte, wodurch eine Wärmeentwicklung von 368^c pro Aeq. Natron eintrat. Bei dem entsprechenden Versuche No. 106 habe ich dieses Phänomen übersehen und nur das Maximum abgelesen.

Das ganze Phänomen erhält durch diese Wirkungen in entgegengesetzter Richtung ein höheres Interesse; wenn die Kieselsäuremenge *klein* ist ($\frac{1}{2}$ Aequ.), tritt erst eine schwächere Wärmeentwicklung ein, welcher aber bald eine zweite *Wärmeentwicklung* folgt; umgekehrt, wenn die Kieselsäuremenge *groß* wird (4 bis 6 Aequ.), tritt eine Wärmeentwicklung ein, auf welche nach kurzer Zeit eine *Absorption* folgt. In den obigen Resultaten ist das Maximum angegeben: das Minimum berechnet sich aus folgenden Zahlen:

No.	t_c	r	pro Aeq.
115	18,860	253 ^c	} 974 ^c
116	18,780	234	
120	18,765	514	
121	19,600	513	} 6162

Die Resultate der beiden Versuchsreihen weichen etwas von einander ab; es ist wohl aber kaum zu vermeiden, daß solche Abweichungen eintreten, theils wegen der Schwierigkeit des Versuches selbst, theils wegen der eintretenden Isomeriephänomene. Die Resultate selbst und deren Mittel sind die folgenden.

α	(Na Aq, α Si Aq)		Mittel
$\frac{1}{4}$	1364 ^c	1342 ^c	1353 ^c
1	2692	2538	2615
$\frac{2}{3}$	3772	3324	3548
2	4232	4400	4316
3	5332	.	5332
4	6534	6132	6483
6	7956	.	7956

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die *Kieselsäure* ein von den übrigen besprochenen Säuren ganz abweichendes Verhalten zeigt; denn bei diesen zeigte sich eine Wärmeentwicklung, die der Säuremenge proportional wächst, bis diese ein Aequivalent gegen ein Aequivalent Natron beträgt; aber nach eingetretener Neutralisation hört dann die Wärmeentwicklung fast ganz auf, oder es tritt gar eine Wärmeabsorption ein.

Bei der Kieselsäure ist es ganz anders; freilich zeigt sich die Wärmeentwicklung ziemlich proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent (Si O^2) gegen ein Aequivalent Natron erreicht hat, aber sie fährt fort mit steigender Säuremenge und erreicht bei 6 Aequ. Kieselsäure eine GröÙe, die über 3mal so groß ist als bei 1 Aequ. Säure, und das Maximum scheint bei weitem noch nicht erreicht bei dieser GröÙe. Die graphische Darstellung des Phänomens zeigt

uns eine hyperbolische Curve, deren Asymptote sich noch bedeutend von dem erreichten Maximum 79.56° entfernt.

Die Wärmeentwicklung bei 6 Aequ. Kieselsäure ist etwa nur die Hälfte derjenigen, welche wir als Neutralisationswärme der übrigen Säuren beobachtet haben, und die Neutralisationswärme der Kieselsäure bei 1 Aequ. Säure ist nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ derjenigen der übrigen Säuren. Von allen übrigen schon besprochenen Säure zeigt nur die Cyanwasserstoffsäure eine so geringe Neutralisationswärme wie die Kieselsäure; aber bei ihr ist das Maximum mit einem Aequivalent Säure erreicht, bei dieser steigt die Wärmeentwicklung fortwährend sehr bedeutend.

Ein Uebergang zwischen den übrigen Säuren und der Kieselsäure bildet gewissermaassen die Borsäure; bei dieser erkennt man aber deutlich die eintretende Neutralisation bei dem Verhältniss von 1 Aequ. Säure gegen 1 Aequ. Natron, denn von diesem Punkte an, wo die Wärmeentwicklung 100.05° oder 4mal so viel als die entsprechende der Kieselsäure beträgt, steigt die Wärmeentwicklung nur etwa $\frac{1}{16}$ so stark wie vorher, und bei 6 Aequivalenten Borsäure ist sie nur etwas über $\frac{1}{3}$ gestiegen, während wir bei 6 Aequ. Kieselsäure eine 3mal so grosse Wärmeentwicklung als die Neutralisationswärme gefunden haben.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass die *Kieselsäure keinen bestimmten Neutralisationspunkt besitzt*, was auch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung übereinstimmt. Wir haben in diesen Versuchen nur mit Massenwirkungen zu thun, analog denjenigen, welche ich später bei den Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser besprechen werde. Es sind dieses *die chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen*, wie sie in der Berthollet'schen Theorie hervortreten. Die Wärmeentwicklung, welche den Process begleitet, ist eine hyperbolische Function, die ein bestimmtes Maximum erreichen kann für $x = \infty$. Derartige Functionen lassen sich mit einer gewissen Approximation durch eine rechtwinklige Hyperbel

ausdrücken, deren einer Zweig durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems geht, und deren Formel demnach

$$y = \frac{x C}{x + n}$$

wird, worin n und C constante Größen sind. Ich habe schon in der Abhandlung I gezeigt, daß die Wärmeabsorption bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron sich durch eine solche Formel hinlänglich befriedigend ausdrücken läßt, und ich werde jetzt zeigen, daß sie auch auf obige Zahlenwerthe angewendet werden kann, obgleich die Approximation hier nicht so groß werden kann wegen der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Fehler.

Durch die Methode der kleinsten Quadrate findet man für die Function

$$y = (\text{Na Aq}, x \text{ Si Aq}),$$

x die Anzahl der Aequivalente Kieselsäure bezeichnet

$$C = 13410^\circ$$

$$n = 4.27$$

und es berechnen sich dann folgende Werthe.

x	Versuch	Formel	Abweichung
$\frac{1}{2}$	1353 ^c	1406 ^c	+ 53 ^c
1	2615	2545	— 70
2	3548	3487	— 61
3	4316	4279	— 37
4	5332	5535	+203
6	6483	6488	+ 5
	7956	7838	—118

Für die Werthe $x = 3$ und 6 sind die numerischen Abweichungen die größten; es sind aber eben diese Werthe, welche nur durch die eine Versuchsreihe bestimmt worden sind und deshalb auch ungenauer seyn müssen als die übrigen, welche als Mittel aus zwei Versuchsreihen hervorgehen; die größte Abweichung beträgt aber dennoch nur 4 Procent. Der Werth $C = 13410^\circ$ zeigt, daß die Wärmeentwicklung noch weit über die schon beobachtete steigen kann, wenn x oder die Kieselsäuremenge wächst, denn es ist 13410^c die Wärme für $x = \infty$. Es hat einiges Interesse,

dafs der Werth 13410° mit der Neutralisationswärme der meisten Säuren zusammenfällt.

Die Avidität der Kieselsäure ist fast Null, denn es entsteht bei der Reaction von 1 Aequ. Kieselsäure auf 1 Aequ. Chlornatrium (Versuch No. 122) eine Wärmeabsorption von nur 40°, während bei vollständiger Zersetzung des Chlornatriums eine Absorption von etwa 11000° eintreten würde; die Avidität der Kieselsäure ist demnach, ebenso wie die der Borsäure, höchstens ein Paar Tausendstel derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Kieselsäure ist bekanntlich bedeutend leichter löslich in einer Flüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält als in Wasser. Neutralisirt man mittelst Chlorwasserstoffsäure genau eine Lösung des kieselsauren Natrons, so coagulirt die Lösung selbst bei sehr starker Verdünnung oft schon nach einigen Minuten: ist dagegen ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so bleibt Kieselsäure Tage lang in der Lösung. Es war demnach nothwendig zu untersuchen, ob eine thermische Reaction zwischen der Kieselsäure und der Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Es wurde deshalb eine neutrale Lösung von Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und die eintretende Wärmeveränderung bestimmt. Ich gebe hier das Detail dieses Versuches und desjenigen zur Bestimmung der Avidität der Kieselsäure.

(Na Cl Aq, Si Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
122	21,6	21,965	20,625	21,265	-11°	}	- 40°
	21,6	21,890	22,100	21,975	- 9		

(H Cl Aq, Si Aq)

123	21,8	21,650	22,058	21,890	+40	}	+162
	21,8	21,712	21,850	21,815	+41		

Es ist $a = b = 450^{\text{er}}$; $p = 9,7^{\text{er}}$ und $q = 10^{\text{er}}$.

Der Versuch No. 123 zeigt, dafs bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselsäure nach gleichen Aequi-

valenten eine schwache Wärmeentwicklung, 162° pro Aequ., stattfindet.

Das *Siliciumchlorid* zersetzt sich bekanntlich unter bedeutender Wärmeentwicklung durch Wasser; ich habe durch den folgenden Versuch den Werth

$$(\text{Si Cl}^2, \text{Aq}) = 34620^\circ$$

gefunden. Es wurde eine durch *A* bezeichnete Menge Chlorsilicium in 900^{gr} Wasser gelöst. Die Berechnung des Versuches geschieht nach der Formel

$$9027 (t_c - t_b) \cdot \frac{85,1}{A},$$

worin 85,1 das Aequivalent des Siliciumchlorids ist. Das Detail ist folgendes

(Si Cl², Aq)

No.	<i>A</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	pro Aeq.
124	^{gr} 2,820	16,6	16,8	16,645	17,907	1148	34643 ^c
	3,685	16,8	16,8	16,580	18,228	1899	34617

3. Die Zinnsäure.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet das destillierte Zinnchlorid, welches zur Zersetzung mit Wasser eine klare Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure bildet. Wird eine solche Lösung mit 1,2 und 4 Aequivalenten Natron versetzt, so läßt sich aus der entstehenden Wärmeentwicklung das Verhalten der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure einerseits und zum Natron anderseits berechnen. In den unten angegebenen Versuchen No. 125 bis 127 habe ich gefunden

α	(Sn Cl ² Aq, α Na Aq)
1	12976 ^c
2	25639
4	30720

In dem ersten dieser Versuche, wo 1 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagirt, entsteht kein Niederschlag von

Zinnsäure; die Flüssigkeit wird aber schwach opalisirend und giebt nach Verlaufe eines Tages einen der Kieselsäure ganz ähnlichen gallertartigen Niederschlag; die Flüssigkeit reagirt noch *stark sauer*. In diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 12976° oder 746° geringer als diejenige, welche eintreten würde, wenn die Flüssigkeit nur freie Chlorwasserstoffsäure enthalten hätte, denn für diese Säure ist die Neutralisationswärme 13740° .

In dem zweiten Versuche, wo 2 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagiren, wird die Zinnsäure vollständig niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird *neutral*; in diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 23936° oder doppelt so groß als im vorhergehenden Falle; wäre die Chlorwasserstoffsäure nicht an Zinnsäure gebunden gewesen, müßte die Wärmeentwicklung $2 \times 13740^{\circ}$ gewesen seyn; die Differenz macht 1556° , und diese GröÙe ist eben der Werth der Reaction von Zinnsäure auf Chlorwasserstoffsäure oder



In dem dritten Versuche, wo 4 Aequ. Natron auf die Zinnchloridlösung reagiren, entsteht eine völlig klare Lösung von *stark alkalischer* Reaction, und die Wärmeentwicklung ist 30720° oder 4784° größer als im zweiten Versuche. Diese Vermehrung der Wärmeentwicklung hat ihren Ursprung in der Reaction der Zinnsäure auf die zwei Aequivalente Natron, welche nicht durch Chlorwasserstoffsäure gebunden werden, und es ist demnach



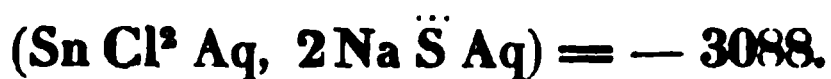
Aus dem letzten Resultate ergibt sich, daß die Zinnsäure nur eine geringe Affinität zum Natron hat; sie ist aber doch größer als diejenige der Kieselsäure, denn für diese Säure haben wir oben gefunden



Daß die Zinnsäure ein ähnliches Verhalten gegen Natron wie die Kieselsäure zeigt, ist kaum zu bezweifeln; es ist aber nicht leicht es thermisch nachzuweisen, und ich habe es daher nicht versucht.

Aus den beiden ersten Versuchen geht hervor, daß die Lösung des Zinnchlorids in Wasser als eine Lösung von Zinnsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure zu betrachten ist; denn die Flüssigkeit verhält sich gegen Natron fast wie freie Chlorwasserstoffsäure, nur ist die bei der Neutralisation entstehende Wärmeentwicklung um etwa 6 Proc. geringer, was von der Affinität der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche wie oben angegeben 1556° beträgt.

Das Verhalten der Zinnsäurelösung gegen schwefelsaures Natron erklärt sich vollständig aus der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron. Ich habe in der Abhandlung I gezeigt, daß dieses Salz in wässriger Lösung durch Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Dieses ist nun eben der Fall, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser gesetzt wird; durch die Reaction des genannten Salzes auf die Chlorwasserstoffsäure der Lösung bilden sich Chlornatrium und freie Schwefelsäure, und die ihrem Lösungsmittel beraubte Zinnsäure schlägt sich nieder. Die Fällung der Zinnsäure durch schwefelsaures Natron ist deshalb von einer Wärmeabsorption begleitet, welche hauptsächlich von der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure herrührt. Aus den unten angegebenen Versuchen No. 128 bis 129 geht hervor, daß



Die ganze Wassermenge beträgt im ersten Versuche 800 Aequivalente und im zweiten 1200 Aequivalente; im ersten Versuch, wo nur 1 Aequ. schwefelsaures Natron reagirt, findet die Fällung der Zinnsäure nur langsam statt, im zweiten Versuche, wo 2 Aequ. schwefelsaures Natron wirken, dagegen schnell. Bekanntlich kann man sich auch der Schwefelsäure und des salpetersauren Ammoniaks zur Fällung der Zinnsäure bedienen, aber die Fällung tritt oft erst nach Verlauf von 24 Stunden oder längerer Zeit ein, wenn

die Zinnsäure modificirt worden ist. Bei der begrenzten Zeit, in welcher die calorimetrischen Versuche angestellt werden müssen, ist deshalb in diesen Fällen kaum ein Wärmephänomen zu beobachten. Die unten mitgetheilten Versuche No. 130 bis 131 geben:



die Reaction ist demnach ganz verschwindend klein.

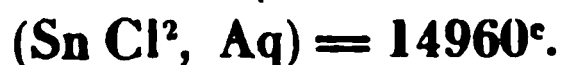
Auf die Lösung des Zinnchlorids in Wasser zeigt ferner die Chlorwasserstoffsäure keine thermische Wirkung; auch eine Lösung von *Chlorkalium* bringt keine bemerkenswerthe thermische Wirkung hervor. Der unten angeführte Versuch No. 132 giebt



Dies Verhalten bietet ein größeres Interesse dar, weil bekanntlich das Zinnchlorid mit dem Chlorkalium ein bestimmtes Doppelsalz bildet. Ich untersuchte deshalb die *Bildung des Doppelsalzes*, $\text{Sn Cl}^2 + \text{K Cl}$, etwas näher. Es war für diese Untersuchung nothwendig den calorischen Werth folgender Reactionen zu bestimmen:

- 1) die Zersetzung des Zinnchlorids durch Wasser,
- 2) die Lösung des Chlorkaliums in Wasser.
- 3) die Lösung des Doppelsalzes in Wasser. und
- 4) die Reaction der beiden Chloride auf einander.

Dafs die Reaction des Zinnchlorids auf Wasser von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist, zeigt die unmittelbare Beobachtung: ich habe sie unten, Versuch No. 135 bis 136, bestimmt und gefunden



Dies ist zwar eine bedeutende Wärmeentwicklung; sie ist aber weit geringer als bei den anderen Chloriden dieser Gruppe.

Das *Chlorkalium* löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, und dasselbe ist der Fall mit dem *Zinnkalium-Doppelchloride*: ich habe in den Versuchen No. 133 bis 134 gefunden

$$(\text{K Cl, Aq}) = - 4440^{\circ}$$

$$(\text{Sn Cl}^2 \text{ K Cl, Aq}) = - 1688.$$

Chlorkalium verbindet sich nicht direct mit Zinnchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenem Wege, und ich konnte deshalb nur die Reaction auf nassem Wege untersuchen; wie ich schon angegeben habe, ist diese Reaction

$$(\text{Sn Cl}^2 \text{ Aq, K Cl Aq}) = - 126^{\circ}.$$

Während die Reaction der Lösungen nur von einer höchst geringen Wärmeabsorption begleitet ist, muß die Vereinigung der Bestandtheile, wenn sie ohne Mitwirkung des Wassers geschieht, von einer starken Wärmeentwicklung begleitet seyn, wie aus folgender Gleichung hervorgeht.

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) + (\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl, Aq})$$

$$= (\text{Sn Cl}^2, \text{Aq}) + (\text{K Cl, Aq}) + (\text{Sn Cl}^2 \text{ Aq, K Cl Aq}).$$

Die linke Seite der Gleichung drückt die Wärmetönung bei der Reaction des Zinnchlorids und Chlorkaliums und die darauf folgende Auflösung der Verbindung in Wasser aus, die rechte Seite der Gleichung dagegen die Summe der Wärmetönungen, welche eintreten, wenn erst Zinnchlorid und Chlorkalium in Wasser gelöst und die Lösungen dann mit einander vermischt werden. In beiden Fällen sind die Componenten und das Endresultat dieselben, und es findet deshalb die Gleichheit der Wärmetönung statt. Durch Benutzung der oben gegebenen Werthe erhält man

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) - 1688^{\circ} = 14960^{\circ} - 4440^{\circ} - 126^{\circ}$$

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) = 12082^{\circ}.$$

Während die wässrigen Lösungen von Zinnchlorid und Chlorkalium sich ohne bemerkenswerthe Wärmetönung mischen, ist dagegen die *Bildung des Salzes auf trockenem Wege von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet*; es zeigt dieses, daß das Zinnchlorid-Chlorkalium sich durch Auflösen in Wasser zersetzt, und daß die Lösung aus Zinnsäurehydrat, Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium besteht. In der That zeigt auch die Lösung dieselbe Unbeständigkeit wie diejenige des Zinnchlorids in Wasser.

Ich werde jetzt die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchungen mittheilen. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie vorher.

(Sn Cl² Aq, α Na Aq)

No.	α	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
125	1	16,7	16,155	17,625	18,670	1622 ^c	$\frac{1}{2}$	12976 ^c
126	2	16,7	16,215	16,650	18,205	1621	$\frac{1}{18}$	25936
127	4	16,6	16,270	16,302	17,330	960	$\frac{1}{32}$	30720

(Sn Cl² Aq, α Na S̈ Aq)

128	1	{	16,7	17,040	17,125	16,800	—247	{	1	—1976
		{	16,8	17,140	17,052	16,813	—247	}		
129	2		16,7	17,245	16,540	16,665	—193		$\frac{1}{18}$	—3088

(Sn Cl² Aq, α S̈ Aq)

130	2		16,7	17,323	16,945	17,118	1	$\frac{1}{4}$	8
-----	---	--	------	--------	--------	--------	---	---------------	---

(Sn Cl² Aq, α Am N̈ Aq)

131	2		14,8	14,512	14,920	14,682	—23	$\frac{1}{2}$	—184
-----	---	--	------	--------	--------	--------	-----	---------------	------

(Sn Cl² Aq, α K Cl Aq)

132	1		16,7	16,790	17,600	17,165	—21	$\frac{1}{2}$	—126
-----	---	--	------	--------	--------	--------	-----	---------------	------

In allen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{sr}}$, $p = 9,7^{\text{sr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$. Das Aequivalent des Zinns ist 59,0, demnach $\text{Sn Cl}^2 = 129,92^{\text{sr}}$.

In den nächsten Versuchen ist die Reaction des Wassers auf Chlorkalium, Zinnchlorid und Zinnchlorid-Chlorkalium bestimmt; es wurde eine abgewogene Menge der Substanzen (in der Tabelle durch A, und ihre Temperatur durch t, bezeichnet) in 900^{sr} Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Versuche sind:

(K Cl, Aq) ¹⁾

No.	A	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
133	18,65 ^{gr}	$\left\{ \begin{array}{l} 17,2 \\ 17,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,1 \\ 17,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,160 \\ 17,160 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,940 \\ 15,940 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1110 \\ -1110 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	-4440 ^c

(Sn Cl² . K Cl, Aq)

134	25,28	$\left\{ \begin{array}{l} 15,2 \\ 15,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,0 \\ 16,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,855 \\ 15,763 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,625 \\ 15,528 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -209 \\ -213 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	-1688
-----	-------	---	---	---	---	---	---	-------

(Sn Cl², Aq)

135	46,48	16,0	16,2	15,385	21,273	5355	14977
136	47,87	16,0	16,3	15,520	21,569	5502	14942

In den beiden letzten Versuchen geschieht die Berechnung von t_c auf bekannte Weise aus den Beobachtungen

No.	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆
135	21,255	21,230	21,210	21,190	21,165	21,145
136	21,555	21,535	21,515	21,495	21,475	21,460

Die Berechnung der Versuche geschieht dann nach der Formel

$$r = 906,7 (t_c - t_b).$$

Bezeichnet C das Aequivalent der Substanz, so ist $s = \frac{A}{C}$ und das Resultat für das Aequivalent $= \frac{r}{s}$.

4. Die Titansäure.

Die Titansäure eignet sich nicht gut für calorimetrische Untersuchungen, weil sie sich nicht in verdünnter Natronlauge löst. Ich habe mich darauf beschränkt, die Reaction des Titanchlorids auf Wasser und diejenige der wässrigen Lösung auf Natron zu untersuchen.

Die Reaction des Titanchlorids auf Wasser ist äußerst heftig, und es sind besondere Vorkehrungen zu treffen, wenn

1) Der von Favre und Silbermann für diese Reaction bestimmte Werth ist etwa 12 Proc. zu niedrig: sie finden die latente Lösungswärme für 18^r Chlorkalium gleich 51^c,9 oder für das Aequivalent gleich 3872^c (*Ann. de chim. et de phys.* III, V. 37, p. 414).

die Resultate mit Genauigkeit erhalten werden sollen. Wegen der fast explosionsartigen Einwirkung lassen sich auch nicht grössere Quantitäten auf einmal zersetzen. Nach dem unter angegebenen Versuchen No. 137 bis 138 ist die Wärmeentwicklung

$$(\text{Ti Cl}^2, \text{Aq}) = 28933^\circ,$$

oder sehr nahe doppelt so gross wie diejenige des Zinnchlorids. Die Lösung wird nicht ganz wasserhell, weil eine geringe Menge der gebildeten Säure sich ausscheidet.

Die so erhaltene Lösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure wurde mit einer zur Sättigung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure nöthigen Menge Natron (2 Aequivalenten) versetzt und die Wärmeentwicklung gemessen. Sie betrug nach den Versuchen No. 139

$$(\text{Ti Cl}^2 \text{ Aq}, 2 \text{ Na Aq}) = 23532^\circ.$$

Bei der Reaction wird die Titansäure ausgeschieden und Chlornatrium gebildet. Der Bildung zweier Aequivalente Chlornatrium entspricht eine Wärmeentwicklung von 27480° , und demnach sollten die fehlenden 3648° der Reaction der Titansäure auf Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder

$$(\text{Ti O}^2 \text{ Aq}, 2 \text{ H Cl Aq}) = 3648^\circ.$$

Wird anstatt 2 Aequ. Natron die doppelte Menge verwendet, so ist die Wärmeentwicklung wohl etwas grösser als oben angegeben, aber die Titansäure löst sich selbst nach längerer Zeit nicht vollständig auf, und es kann deshalb die Neutralisationswärme der Titansäure nicht auf diesem Wege bestimmt werden.

Die hieher gehörenden Versuche sind:

$$(\text{Ti Cl}^2, \text{Aq})$$

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
137	^{gr} 4,795	15,7	15,5	15,430	17,020	1446 ^c		28950 ^c
138	6,020	15,7	15,5	15,465	17,460	1814		28916

$$(\text{Ti Cl}^2 \text{ Aq}, 2 \text{ Na Aq})$$

139	{	17,7	16,580	18,040	19,185	1846	}	$\frac{1}{16}$	23832
		17,7	17,050	17,820	19,200	1491	}		

In den Versuchen No. 137 bis 138 ist A das Gewicht des verwendeten Titanchlorids; die Wassermenge betrug 900^{gr} und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = 909,7 (t_1 - t_2).$$

In den Versuchen No. 139 ist $a = 300^{\text{gr}}$, $b = 600^{\text{gr}}$, $p = 9,7^{\text{gr}}$ und $q = 10^{\text{gr}}$, und die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Das Aequivalent des Titans ist $\text{Ti} = 25$.

5 Die Platinsäure.

Die grofse Analogie, welche das Platinchlorid und das Zinnchlorid besonders in den verschiedenen Doppelsalzen zeigen, könnte erwarten lassen, dafs auch die entsprechenden Oxyde ähnliche Eigenschaften zeigen würden. Ganz gegen meine Erwartung zeigten sich hier sehr abweichende Phänomene.

Bekanntlich existirt kein neutrales Platinchlorid; die krystallisirte Verbindung ist entweder $\text{Pt Cl}^2 + \text{N O}^2 \text{Cl}$ oder $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$ je nachdem Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure beim Eindampfen der Lösung im Ueberschufs zugegen ist; versucht man durch Erhitzen diese Verbindungen zu zersetzen, so wird das Platinchlorid gleichzeitig zu Chlorür reducirt. Schon durch dieses Verhalten trennt sich das Platin vom Zinn.

Die für diese Untersuchung bereitete Platinlösung wurde durch Auflösen von Platin in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das krystallisirte Salz wurde in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen; es enthielt Platin und Chlor in dem Verhältnisse von $1 : 2,985$ Aequivalenten und eine sehr geringe Menge Platinchlorür. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser wurde sie demnach genau auf die Zusammensetzung $\text{Pt Cl}^2 \cdot \text{H Cl} + 600 \text{ H}$ gebracht, und von dieser Lösung wurde zu jedem Versuche $\frac{1}{12}$ Aequivalent verwendet; das Aequivalent des Platin ist zu $98,7$ angenommen; es wurden demnach für jeden Versuch $8,225^{\text{gr}}$ Platin verwendet.

Die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Platinchlorids wurde nun im Calorimeter mit Natronlösung vermischt und zwar so, daß in den drei Versuchen 1, 2 und 3 Aequ. Natron gegen 1 Aequivalent des Platinsalzes verwendet wurde. Die Versuche gaben folgende ganz unerwartete Resultate:

α	(Pt Cl ² .HCl Aq, α Na Aq)
1	13608 ^c
2	13620
3	13668

oder in Worten: *die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Natron auf chlorwasserstoffsäures Platinchlorid ist dieselbe, man mag 1, 2 oder 3 Aequivalente Natron anwenden.*

Die Wärmeentwicklung, welche der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure durch Natron entspricht, ist 13740^c, nur um 1 Proc. von den obigen Zahlen verschieden. *Die Chlorwasserstoffsäure des Platinsalzes verhält sich vollkommen wie freie Säure.*

Die saure Reaction des Platinsalzes wird durch das erste Aequivalent Natron vollständig aufgehoben und die gebildete Verbindung Pt Cl².Na Cl reagirt neutral; durch dieses Verhalten trennt das Platin sich auch vom Zinn, dessen entsprechendes Salz stark sauer reagirt.

Durch das zweite und dritte Aequivalent Natron tritt keine fernere Zersetzung ein. Es zeigt sich dieses ganz deutlich dadurch, daß die Wärmeentwicklung nicht wächst; das über 1 Aequivalent hinaus hinzugesetzte Natron ist ohne irgend eine Wirkung auf das Platinchlorid. Hiermit stimmt auch ganz überein, daß die Platinlösung alkalisch wird, sobald mehr als 1 Aequivalent Natron zugegen ist; denn nur dieses wird von der Chlorwasserstoffsäure gebunden, der Rest dagegen ist ungebunden neben dem Platinchloridchlor-natrium in der Lösung. Auch durch dieses Verhalten ist das Platinchlorid bestimmt verschieden vom Zinnchlorid, dessen Lösung sauer reagirt bis die letzte Spur des Chlors in Chlornatrium umgewandelt ist.

Das Platinchlorid wird demnach in wässriger Lösung nicht von der Natronlösung zersetzt, wenigstens nicht in verdünnten Lösungen und bei niederer Temperatur, und es erklärt sich hiedurch die Schwierigkeit, Platinoxid auf nassem Wege darzustellen. Die Hartnäckigkeit, mit welcher das Platinchlorid der Einwirkung des Natronhydrats widersteht, erinnert an die gleichfalls schwierige Zersetzung des Kohlenstoffchlorids durch Natronhydrat, selbst in alkoholischer Lösung; und gleich wie das Chlor sich im Kohlenstoffchlorid nicht durch die gewöhnlichen Reagentien (z. B. Silbersalz) nachweisen läßt, ist es auch der Fall mit dem Chlor im Platinchlorid. Wir werden unten sehen, daß auch im Verhalten gegen Fluorwasserstoffsäure ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Platin einerseits und dem Zinn, Silicium und Titan anderseits existirt, wodurch das Platin sich gleichfalls dem Kohlenstoff nähert.

Das Detail der genannten Versuche ist folgendes:

(Pt Cl . H Cl Aq, α Na Aq)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
141	1	18,6	18,100	18,350	19,462	1134 ^c	$\frac{1}{12}$	13608 ^c
142	2	18,6	18,228	18,415	19,560	1135	$\frac{1}{17}$	13620
143	3	18,6	18,290	18,465	19,620	1139	$\frac{1}{17}$	13668

Es ist $a = b = 450$, $p = 9,7$ und $q = 10^c$. Das Aequivalent des Platins ist zu 98,7^c angenommen.

6. Die Fluorverbindungen des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin.

Während die Chlorwasserstoffsäure keine bemerkenswerthe Reaction auf die Säuren der genannten Körper zeigt, ist im Gegentheil die Reaction der Fluorwasserstoffsäure eine sehr kräftige und von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, die bezüglich der Gröfse an die Wärme bei Neutralisation des Natrons durch Säuren erinnert.

Wird ein Aequivalent Borsäure in wässriger Lösung mit 3, 4 und 6 Aequ. Flußsäure gemischt, so ist die Wärmeent-

wicklung nach den unten angegebenen Versuchen No. 144 bis 146

α	(\ddot{B} Aq, α H Fl Aq)
3	12816°
4	14700
6	14568

Es tritt demnach das Maximum ein, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung $B Fl^3 \cdot H Fl$ erhält, oder wenn die ganze Menge der Borsäure in Fluoborwasserstoffsäure von der gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung umgewandelt ist. Ein Ueberschufs an Fluorwasserstoffsäure bringt keine fernere Wärmeentwicklung hervor.

Für die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die anderen Säuren habe ich folgende Werthe gefunden (Versuch No. 147 bis 151)

R	(R Aq, $3 H Fl$ Aq)
\ddot{Si}	16364°
\ddot{Sn}	10490
\ddot{Ti}	15450

Die Zahlen für die Borsäure und die Kieselsäure können als zuverlässig betrachtet werden; diejenigen der Zinnsäure und Titansäure bedürfen vielleicht einer Correction; denn während jene durch Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf die freien Säuren bestimmt worden sind, habe ich die beiden letzten aus der Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die chlorwasserstoffsäuren Lösungen der Säuren bestimmt.

Unter der Annahme, daß die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Bildung der Fluorzinnfluorwasserstoffsäure nicht hemme, was nicht unwahrscheinlich ist, da der Versuch gezeigt hat, daß die Chlorwasserstoffsäure ohne Einwirkung auf die Fluorkieselsäure ist, wird die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die Zinnsäure durch die Summen der Reactionen jener Säure auf Zinnchloridlösung und der

Chlorwasserstoffsäure auf Zinnsäure bestimmt. Nun haben wir

$$\text{No. 150 } (\text{Sn Cl}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 8934^\circ$$

$$\text{No. 126 } (\text{Sn Aq, } 2 \text{ H Cl Aq}) = 1556$$

$$(\text{Sn Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 10490^\circ.$$

Ich habe diese Zahl dadurch controlirt, dafs ich Fluorsäure direct auf Zinnsäure habe einwirken lassen, wodurch ich 9664° gefunden habe; aber diese Zahl kann nur als ein Minimum betrachtet werden; denn die einmal ausgeschiedene Zinnsäure tritt leicht in eine andere Modification über. Es zeigt sich nämlich, dafs die Wärmeentwicklung noch kleiner wird, wenn die Reaction der Fluorsäure erst einige Zeit nach der Fällung der Zinnsäure stattfindet, und die Zinnsäure stärker modificirt worden ist.

Für das Titan wird in ähnlicher Weise gefunden

$$\text{No. 151 } (\text{Ti Cl}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 11802^\circ$$

$$\text{No. 139 } (\text{Ti O}^2 \text{ Aq, } 2 \text{ H Cl Aq}) = 3648$$

$$(\text{Ti O}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 15450^\circ.$$

Das Platinchlorid zeigt aber ein ganz abweichendes Verhalten, denn es wird von der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung durchaus nicht afficirt; das Platin trennt sich demnach auch in dieser Beziehung vom Bor, Silicium, Titan und Zinn und nähert sich dem Kohlenstoff.

Von den hiehergehörigen Säuren habe ich die *Flus-kieselsäure* näher untersucht. Eine wässrige Lösung der Säure wurde zu diesem Zwecke mit Natron in verschiedenen Aequivalentverhältnissen zusammengebracht; es wurden gegen 1 Aequivalent Natron 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ Aequivalente Flus-kieselsäure angewendet. Die Resultate sind (Versuch No. 152 bis 156)

"	(Na Aq, α Si Fl ³ H Aq)
2	13256°
1	13312
$\frac{2}{3}$	11688
$\frac{1}{3}$	10240
$\frac{1}{6}$	5968

Die verwendeten Lösungen waren so verdünnt, daß die Mischung 800 Aeq. Wasser gegen jedes Aequivalent Natron enthielt; desungeachtet bildet sich in den drei ersten Fällen doch ein Niederschlag von flusksieselsaurem Natron; die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes ist aber ohne Einfluß auf die oben gegebenen Zahlen; denn das AuskrySTALLISIREN des Salzes beginnt erst ein paar Minuten nach beendeter Mischung, so daß die Temperatur der Flüssigkeit nach beendeter Reaction abgelesen werden kann, ehe daß sich etwas Salz ausscheidet. Nachdem die Temperatur etwa $1\frac{1}{2}$ Minute constant geblieben ist, beginnt das Steigen desselben durch die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes.

Die angegebenen Zahlen entsprechen nun ganz dem eigenthümlichen Verhalten der Flusksieselsäure gegen das Natron. Bekanntlich neutralisirt die Flusksieselsäure ein Aequivalent Natron; es ist demnach die Neutralisationswärme

$$(\text{Na Aq, Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13312^\circ,$$

und kommt derjenigen der übrigen Wasserstoffsäuren (für Chlorwassersäure 13740°) sehr nahe.

Ein Ueberschuß der Säure bringt keine erhöhte Wärmeentwicklung hervor; im Gegentheil zeigt sich eine kleine Absorption, ganz analog dem, was ich bei den meisten übrigen Säuren beobachtet habe, denn es ist

$$(\text{Na Aq, 2 Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13256^\circ.$$

Wenn aber die Menge der Säure geringer ist als 1 Aeq., wird die Reaction complicirter. Es bildet sich erst ein der Säuremenge entsprechendes Quantum fluorkieselsaures Na-

tron; dann aber beginnt die Reaction des überschüssigen Natrons auf das gebildete Salz, und es entstehen Fluornatrium und, je nach der Menge des Natron, entweder Kieselsäure oder kieselsaures Natron. Beobachtet man den Proceß im Calorimeter, so sieht man, daß das Thermometer erst die Temperatur anzeigt, welche der durch die Neutralisation entstehenden Wärmemenge entspricht; nach einigen Augenblicken fängt aber die Temperatur wieder an zu steigen und erreicht ein zweites Maximum durch die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des gebildeten Salzes durch überschüssiges Natron.

Diese doppelte Wirkung läßt sich auch leicht direct beobachten. Setzt man etwas Lackmus zur Fluorkieselsäure, so wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Natron bald blau; nachdem sie einige Augenblicke gestanden hat, wird sie wieder roth; man kann sie dann wiederum durch Natron blau färben, sie wird aber stets nach Verlauf einiger Augenblicke wieder roth, bis endlich so viel Natron hinzugesetzt worden ist, daß die Zersetzung des Salzes vollständig geschehen ist.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den drei letzten Versuchen ist

$$\begin{aligned} \text{für } \alpha &= \frac{2}{3} & \frac{1}{2} \text{ Na Si Fl}^3 + \frac{1}{2} \text{ Na Fl} + \frac{1}{6} \text{ Si O}^2 \\ \alpha &= \frac{1}{3} & \text{Na Fl} + \frac{1}{3} \text{ Si O}^2 \\ \alpha &= \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \text{ Na Fl} + \frac{1}{6} \text{ Na}^3 \text{ Si.} \end{aligned}$$

Im ersten Falle ist $\frac{1}{6}$ Aeq. Fluorkieselsäure zersetzt, der Rest aber als Natronsalz zugegen; im zweiten Falle ist die ganze Menge ($\frac{1}{3}$ Aeq.) der Säure zersetzt, und im letzten Falle ist ebenfalls die ganze Menge ($\frac{1}{6}$ Aeq.) der Säure zersetzt, aber gleichzeitig kieselsaures Natron gebildet. Setzen wir nach Versuch

$$\begin{aligned} \text{No. 153} & \quad (\text{Na Aq, Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13312^c = a \\ \text{No. 49 u. 50} & \quad (\text{Na Aq, H Fl Aq}) = 16172 = b \\ \text{No. 147 u. 148} & \quad (\text{Si Aq, 3H Fl Aq}) = 16364 = c \\ & \quad (3\text{Na Aq, Si Aq}) = 2913 = d, \end{aligned}$$

den letzten Werth berechnet aus der oben angegebenen Formel, so haben wir

	Versuch	Differenz
für $\alpha = \frac{2}{3} \dots \frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 12015^\circ \dots 11688^\circ$		+ 327
$\alpha = \frac{1}{3} \dots b - \frac{c}{3} = 10717 \dots 10240$		+ 477
$\alpha = \frac{1}{6} \dots \frac{d}{6} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 5845 \dots 5968$		- 123.

Die Abweichungen betragen 2 bis 4 Proc., was freilich ziemlich bedeutend ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß einerseits die Zersetzung der Fluorkieselsäure nicht ganz vollständig in der kurzen Zeit geschieht, in welcher die Flüssigkeiten im Calorimeter verweilen, und daß anderseits kleine Nebenwirkungen stattfinden. Der ganze Vorgang der Prozesse tritt aber aus diesen Zahlen sehr deutlich hervor.

Ich theile jetzt das Detail der hieher gehörenden Versuche mit.

(B Aq, α H Fl Aq)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
144	3	17,6	17,922	16,550	17,582	534 ^c	$\frac{1}{24}$	12816 ^c
145	4	18,0	18,420	18,322	19,020	613	$\frac{1}{24}$	14700
146	6	17,6	17,945	16,700	17,770	607	$\frac{1}{24}$	14568

(Si Aq, 3 H Fl Aq)

147	3	17,6	17,545	16,807	18,533	1356	$\frac{1}{24}$	16290
		17,6	17,575	16,820	18,555	1359	$\frac{1}{24}$	
148	3	19,2	19,220	18,500	20,735	1823	$\frac{1}{24}$	16438
		19,2	19,325	18,370	20,690	1830	$\frac{1}{24}$	

In diesen Versuchen enthielt der Behälter B die Fluorwasserstoffsäure; es ist $a = 300^\circ$, $b = 600^\circ$, $p = 9,7^\circ$ und $q = 10^\circ$. Die Versuche No. 147 u. 148 sind zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt.

(Sn Cl² Aq, α H Fl Aq)

No.	α	T	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	pro Aeq.
149	2	18,0	19,040	18,690	19,870	925 ^c	$\frac{1}{8}$	7400 ^c
150	3	18,0	17,300	17,185	18,060	755	$\frac{1}{17}$	8934
		18,5	17,945	17,212	18,370	734		

(Ti Cl² Aq, 3 H Fl Aq)

151	3	18,5	18,248	18,545	19,195	735	$\frac{1}{16}$	11760
		16,2	16,828	15,925	17,290	846	$\frac{1}{14}$	11844

(Na Aq, α Si Fl³ H Aq)

152	2	15,5	15,950	14,810	17,185	1657	$\frac{1}{16}$	13256
153	1	15,7	15,612	15,550	17,400	1664	$\frac{1}{8}$	13312
154	$\frac{2}{3}$	15,9	15,635	15,773	17,300	1461	$\frac{1}{8}$	11688
155	$\frac{1}{3}$	15,9	15,640	15,985	17,210	1280	$\frac{1}{8}$	10240
156	$\frac{1}{3}$	15,8	15,637	16,070	16,665	746	$\frac{1}{8}$	5968

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{sr}}$, $p = 9,7^{\text{sr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$.

Die Hauptresultate der im vorliegenden 4. Abschnitt enthaltenen Untersuchungen sind folgende:

- 1) Die Kieselsäure besitzt keinen bestimmten Sättigungspunkt; die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säure durch Natron steigt mit der Säuremenge, beträgt für 1 Aeq. Säure (Si O²) gegen 1 Aeq. Natron nur 2615^c, erreicht bei 6 Aeq. Säure gegen 1 Aeq. Natron den Werth von 7956^c und scheint bei steigender Säuremenge den Endwerth von 13410^c erreichen zu können. Die Wärmeentwicklung läßt sich approximativ durch die Formel

$$y = \frac{x}{x + 4,27} 13410^{\text{c}}$$

ausdrücken, worin x die Anzahl Aequivalente der Säure bezeichnet, welche auf 1 Aeq. Natron einwirken.

- 2) Bei der Einwirkung des Natrons auf die Kieselsäure in wässriger Lösung scheinen unter gewissen Umständen *isomere Modificationen* der Säure sich zu bilden.
- 3) Die *latente Wärme des Kieselsäurehydrats* scheint sehr gering zu seyn.

- 4) Die *Titansäure* und *Zinnsäure* scheinen ihrem ganzen Verhalten nach sich der *Kieselsäure* anzureihen.
- 5) Die *Borsäure* bildet einen *Uebergang* zwischen den in den früheren Abschnitten besprochenen Säuren mit bestimmten Sättigungsphänomenen und der *Kieselsäure*; denn die *Wärmeentwicklung* bei der Neutralisation der *Borsäure* mit *Natron* steigt proportional der Säuremenge, bis diese 1 Aeq. (B O^3) gegen 1 Aeq. *Natron* beträgt und verändert dann plötzlich ihren Charakter. Während ich aber bei den meisten übrigen Säuren eine *Wärmeabsorption* bei einer das Aequivalent übersteigenden Menge der Säure nachgewiesen habe, steigt bei der *Borsäure* die *Wärmeentwicklung* fortwährend mit der Säuremenge. Während die Neutralisationswärme der *Borsäure* 10005° beträgt, steigt die *Wärmeentwicklung* auf 13573° , wenn 6 Aeq. *Borsäure* auf 1 Aeq. *Natron* einwirken.
- 6) Die *Avidität* der genannten Säuren ist so gering, daß sie kaum bestimmt werden kann; alle diese Säuren sind demnach sehr schwache Säuren.
- 7) Die *Chlorverbindungen* des *Silicium*, *Titan* und *Zinn* zersetzen sich durch *Wasser* unter bedeutender *Wärmeentwicklung*; ich habe gefunden:

$$(\text{Si Cl}^2, \text{Aq}) = 34630^\circ$$

$$(\text{Ti Cl}^2, \text{Aq}) = 28933$$

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{Aq}) = 14960.$$

Die *Affinität* zwischen der *Chlorwasserstoffsäure* und den gebildeten Säuren ist sehr gering; es verhält sich die Lösung bei Neutralisation mit *Natron* fast wie freie *Chlorwasserstoffsäure*.
- 8) Die *Fällung* der *Zinnsäure* aus der salzsauren Lösung mittelst *schwefelsauren Natrons* beruht auf der Zersetzung dieses Salzes durch die *Chlorwasserstoffsäure* der Lösung; die Fällung ist von einer starken *Wärmeabsorption* begleitet.
- 9) *Zinnchlorid* und *Chlorkalium* verbinden sich auf trockenem Wege unter bedeutender *Wärmeentwicklung*: ich

habe gefunden ($\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}$) = 12082°; das gebildete Doppelsalz löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption ($\text{Sn Cl}^2 \cdot \text{K Cl, Aq}$) = - 1688°, und die gebildete Lösung verhält sich als eine *Mischung* von Chlorkalium, Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure.

- 10) *Das krystallisirte Platinchlorid, $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, löst sich unzersetzt in Wasser. Durch Natron wird die Chlorwasserstoffsäure gesättigt unter einer ebenso großen Wärmeentwicklung, als wäre sie vollkommen freie Säure; dagegen wird das Platinchlorid selbst durchaus nicht durch Natron in verdünnter wässriger Lösung zersetzt; die Wärmeentwicklung hört auf und die alkalische Reaction tritt ein, sobald gegen 1 Aeq. Platinchlorid, $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, 1 Aeq. Natron zugegen ist oder eben die Menge, welche die Chlorwasserstoffsäure sättigt.*
- 11) *Die Reaction des Fluorwasserstoffs auf die Säuren des Bor, Silicium, Zinn und Titan ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet; ich habe gefunden*

$$(\ddot{\text{B}} \text{ Aq, } 4 \text{ H Fl Aq}) = 14700^\circ$$

$$(\ddot{\text{Si}} \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 16364$$

$$(\ddot{\text{Ti}} \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 15450$$

$$(\ddot{\text{Sn}} \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 10490.$$

Die Reaction tritt selbst bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure ein; dagegen ist die *Fluorwasserstoffsäure ganz ohne Wirkung auf das Platinchlorid.*

- 12) *Die Fluorkieselsäure (als Typus der durch die eben besprochene Reaction entstehenden Säuren) besitzt einen festen Neutralisationspunkt entsprechend dem Aequivalent $\text{Si Fl}^2 + \text{H Fl}$, und die Neutralisationswärme ist 13312°, also sehr nahe derjenigen der Chlorwasserstoffsäure (13740) gleich, während die Fluorsäure eine Neutralisationswärme von 16172° besitzt. Ein Ueberschuss der Säure vermindert die Wärmeentwicklung etwas wie wir es auch bei der Chlorwasserstoffsäure beob-*

achtet haben. Ist die Menge des Natrons größer als 1 Aequivalent gegen 1 Aequivalent der Säure, so wird diese bekanntlich zersetzt, und es läßt sich die steigende Zersetzung mit steigender Natronmenge durch die der Reaction begleitende Wärmeentwicklung genau verfolgen.

Kopenhagen, October 1869.

II. *Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unterschwefelsauren Salzen;* *von Carl Pape.*

Im Winter von 1867 auf 68 fand ich bei gelegentlichen optischen Beobachtungen an einer Reihe sechsgliedriger unterschwefelsaurer Salze, von denen einige die früher beschriebenen eigenthümlichen Verwitterungserscheinungen¹⁾ gezeigt hatten, daß sie sämmtlich die Polarisationsebene des Lichtes, zum Theil in beträchtlicher Weise drehen. Besonders stark ergab sich die Drehung am Blei- und Kalisalze, schwächer am Kalk- und Strontiansalze. Bei den ersten beiden zeigte sich im Polarisationsapparate die Mitte des schwarzen Kreuzes, welches das Ringsystem einaxiger Krystalle durchsetzt, schon bei mäßig dicken Krystallen von etwa 2 bis 3^{mm} Stärke deutlich gefärbt und bei größeren Dicken von 6 bis 7^{mm} trat eine dauernde Färbung des mittleren Feldes ein. Im Uebrigen war das Auftreten der Drehung bei den verschiedenen Salzen ganz analog dem an anderen drehenden Salzen beobachteten, indem aus den nichtdrehenden Lösungen sich gleichzeitig sowohl rechts wie links drehende Krystalle bildeten; Krystalle ohne Circularpolarisation wurden nie beobachtet. Bei dem am leichtesten und schönsten krystallisirenden Bleisalze fanden sich auch Zwi-

1) Diese Ann. Bd. 125, S. 513.

linge aus rechts und links drehenden Krystallen mit der Endfläche als Verwachsungsfläche, an denen die Airy'schen Spiralen in grösster Vollkommenheit beobachtet werden konnten.

Das Interesse, welches bei der noch sehr geringen Zahl bekannter Krystalle mit Circularpolarisation die Vermehrung derselben, namentlich, wie in dem vorliegenden Falle, um eine grössere Reihe haben mufs, hat mich bestimmt, die genannten Salze weiter zu untersuchen und bei allen die Grösse der Drehung festzustellen. Es würde das bereits früher geschehen seyn, wenn nicht durch die Schwierigkeiten der Darstellung geeigneter Krystalle und der Beschaffung verschiedener, zu dieser Untersuchung unentbehrlicher Apparate eine längere Verzögerung eingetreten wäre, die erst jetzt den Abschluß der Arbeit, so weit sie vorliegt, möglich gemacht hat.

1. Für die Beobachtung waren die genannten Krystalle durch ihre natürliche Form ohne Weiteres sehr geeignet, da an allen die zur optischen Axe senkrechte Endfläche vorzugsweise ausgebildet war. Es bedurfte in den meisten Fällen nur geringen Nachschleifens und Polirens der einen Endfläche, mit welcher die Krystalle auf dem Boden des Krystallisationsgefäßes gelegen hatten. Beides war leicht und schnell auf der schwach behauchten rauhen Seite einer sehr fein mattgeschliffenen Glastafel auszuführen. Beim Bleisalz war in einzelnen Fällen selbst dies nicht nöthig, da häufig Krystalle mit einer Rhomboëderfläche aufwachsen, beide Endflächen also von Natur die nothwendigen Eigenschaften, vollen Parallelismus und volle Ebenheit, besitzen.

Um in allen Fällen gegen die Fehler gesichert zu seyn, welche bei den angeschliffenen Krystallen aus dem vielleicht nicht vollständig erreichten Parallelismus dadurch hätten entstehen können, dafs die Dicke des Krystalles an einer anderen Stelle gemessen wäre, als auf welche die gefundene Drehungsgrösse sich bezog, wurde die Stelle genau bestimmt und an dieser die Messung vorgenommen. Dieselbe wurde

ausgeführt mit einem in der Werkstätte des Hrn. Dr. Meyerstein in Göttingen vorzüglich gearbeiteten Fühlhebelsphärometer und liess eine grosse Genauigkeit zu, da von dem Werthe eines Schraubenganges dieses Instrumentes $= 0^{\text{mm}},204$ an einem Theilkreise der hundertste Theil abgelesen und von diesem noch der zehnte Theil geschätzt werden konnte.

Zur Bestimmung des Werthes der Drehung der Polarisationsebene konnte bei dem stärker drehenden Blei- und Kalisalze die ausgezeichnete, zuerst von Broch ¹⁾ angegebene und seitdem vielfach in ähnlichen Untersuchungen mit Erfolg benutzte Methode angewendet werden. Bei derselben wird bekanntlich das der Reihe nach durch ein festes Nicol'sches Prisma, den Krystall und ein um eine mit dem ersteren gemeinschaftliche Axe drehbares und mit einem getheilten Kreise versehenes zweites eben solches Prisma gegangene weisse Licht durch ein Glasprisma zerlegt und die Lage eines im Spektrum auftretenden, der brechenden Kante parallelen schwarzen Streifens beobachtet. Sind zu Anfang der Beobachtung die Polarisationsebenen gekreuzt, so deutet die Lage des Streifens im Spektrum diejenige Farbe an, welche bei dieser Stellung des Nicols durch den drehbaren Nicol nicht hindurch gelassen wird. Bei einer Drehung des letzteren werden nach und nach andere Farben zurückgehalten, während die vorher verschwundenen wieder sichtbar werden, der Streifen durchläuft also allmählig das ganze Spektrum und der jedesmalige Drehungswinkel giebt an, um wieviel Grade die der Stelle des Streifens entsprechende Farbe durch den eingeschobenen Krystall gedreht worden ist. Man ist somit im Stande, bei Anwendung von Sonnenlicht für jede Fraunhofer'sche Linie, also für ganz bestimmte homogene Farben, die Grösse der Drehung zu bestimmen, wenn man sie mit dem Streifen zur Deckung bringt.

Die Zuverlässigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Resultate hängt wesentlich von zwei Bedingungen ab, von der Genauigkeit, mit welcher die Drehung des Nicols zu

1) Dove, Rept. d. Phys. VII. 1846.

messen ist und von der Schärfe, mit welcher die Einstellung des dunklen Streifens auf bestimmte Stellen des Spektrums bewirkt werden kann. Die erstere Bedingung war bei dem benutzten Apparate nicht in ganz befriedigender Weise erfüllt, da der Theilkreis des drehbaren Nicols nur in ganze Grade getheilt war und Zehntel eines Grades nur zu schätzen erlaubte. Dafür war aber die zweite Bedingung auf das Vollkommenste erfüllt, indem an einem Meyerstein'schen Spektrometer mit dem Fernrohre das lang ausgedehnte Spektrum beobachtet werden konnte, wie es von einem der neuesten Merz'schen Prismen aus schwerstem Flintglase hervorgebracht wird ¹⁾. Die Dispersion dieses Glases ist so bedeutend, daß bei nur etwa achtfacher Vergrößerung die Linie *D* sich in zwei deutlich getrennte Linien auflöst. Eine bis auf Minuten genaue Messung der Minimal-Ablenkung der Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *E*, *G* giebt in den daraus abgeleiteten Brechungsexponenten bez. 1,7376, 1,7405, 1,7610, 1,7923 einen ungefähren Anhalt für die seltene, bisher bei Glassorten unerreichte Gröfse der Dispersion und gleichzeitig für die bedeutende Brechbarkeit des Glases.

Um zunächst ein Urtheil über die Leistungsfähigkeit der Methode in diesem Falle, bei Benutzung der zur Verfügung stehenden Apparate, zu erhalten, ist die Drehung des Quarzes an einer 2^{mm},05 dicken links drehenden Platte für die Linie *D* bestimmt und das Resultat mit anderen verglichen, die nach derselben Methode mit vollkommeneren Instrumenten gewonnen sind. Als Mittel aus 16 Beobachtungen ergab sich der gesuchte Winkel für die Dicke von 1^{mm} zu 21°,64, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0°,036, während Broch ²⁾ und Stefan ³⁾ übereinstimmend 21°,67 und Fi-

1) Die Ankündigung dieser Prismen befindet sich in Carl's Repert. f. Exp. Phys. Bd. IV, 5, S. 862, 1868.

2) Dove's Repert. d. Phys. Bd. VII, S. 115.

3) Wien. Ber. I. (2).

zeau ¹⁾ 21°,76 gefunden haben. Es geht aus diesem Vergleiche hervor, daß die Zuverlässigkeit der Beobachtungen mindestens sehr nahe der bisher überhaupt erreichten gleich ist und für den Zweck jedenfalls vollkommen ausreicht.

Bei der im Vergleiche mit dem Quarze geringeren Drehungsfähigkeit des Blei- und Kalisalzes, wohl auch in Folge des häufig etwas getrüblten Inneren, tritt der dunkle Streifen im Spektrum bei diesen Krystallen nicht immer so scharf begränzt auf, wie man ihn bei dickeren Quarzen beobachtet. Er hat im Allgemeinen mehr das Ansehen eines von der Mitte nach den Seiten gleichmäfsig heller werdenden dunkelen Bandes. Es ist deshalb die direkte Einstellung auf bestimmte Linien des Spektrums nicht ganz leicht auszuführen. Dieselbe gelingt indess nach einiger Uebung auch sehr vollkommen, wenn das Sonnenlicht, welches bei diesen wie bei den übrigen Versuchen durch einen Meyerstein'schen Heliostaten in das dunkle Zimmer geworfen wurde, durch Verengerung des Spaltes im Fensterladen hinreichend abgeblendet ist und namentlich, wenn die betreffende Fraunhofer'sche Linie genau in die Mitte zwischen die beiden Parallelfäden des Fernrohres gebracht und der Streifen so gelegt wird, daß zwischen den Fäden die grösste Dunkelheit ist und die Ränder des Streifens gleich weit von denselben abstehen.

In der geringeren Schärfe der Begränzung und der geringeren Dunkelheit des Streifens liegt auch der Grund, weshalb nur innerhalb des durch die Linien *C* und *F* begränzten helleren Theiles des Spektrums die Drehung gut meßbar war und weshalb in den hellsten Theilen, wie aus den angegebenen wahrscheinlichen Fehlern folgt, die Genauigkeit der Beobachtung eine etwas geringere, als in den dunkeleren Theilen ist, entgegen den z. B. von Broch am Quarze erhaltenen Resultaten.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die Drehung der Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *E*, *F* am unterschwe-

1) Nach einem Citat von Des Cloizeaux diese Ann. Bd. 137, S. 631, Anm.

felsauren Bleioxyde und Kali beobachteten und auf die Dicke von 1^{mm} reducirten Zahlen, deren jede das Mittel aus acht einzelnen Ablesungen ist.

1. Unterschweifelsaures Bleioxyd, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch positiv.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
1	Rechts	3,518	4°,238	5°,685	7°,413	9°,103
2	„	3,693	4,105	5,499	7,029	8,664
3	„	3,195	4,228	5,751	7,316	9,048
4	„	2,803	4,181	5,507	7,283	8,892
5	„	2,331	3,903	5,644	7,449	9,022
6	„	2,285	4,074	5,571	7,308	8,896
7	„	2,724	4,009	5,584	7,089	8,738
8	Links	2,878	3,870	5,243	7,190	8,835
9	„	3,208	4,064	5,374	7,163	8,863
10	„	3,286	4,093	5,666	7,398	8,827
11	„	4,650	4,165	5,480	7,169	8,806
12	„	2,642	4,013	5,321	7,052	8,744
13	„	2,473	4,096	5,586	7,456	9,103
14	„	2,826	4,268	5,531	7,216	8,792
Mittel:			4°,093	5°,531	7°,252	8°,881
±0°,021 ±0°,026 ±0°,026 ±0°,025.						

2. Unterschweifelsaures Kali, wasserfrei.
Optisch positiv.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
1	Rechts	1,229	6°,036	8°,247	10°,65	12°,43
2	„	0,984	6,067	8,160	10,29	12,19
3	„	1,117	6,471	8,666	10,74	12,48
4	„	1,008	5,967	8,128	10,05	12,14
5	„	1,062	5,930	8,219	10,39	12,20
6	„	1,249	6,322	8,604	10,40	12,21

No des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	F
7	Links	0,979	6,180	8,437	10,48	12,47
8	„	1,220	6,194	8,431	10,54	12,43
9	„	1,071	6,295	8,349	10,77	12,49
10	„	1,016	5,989	8,468	10,76	12,44
11	„	1,205	6,272	8,379	10,43	12,08
12	„	1,080	6,463	8,527	10,63	12,45
		Mittel:	6°,182	8°,385	10°,51	12°,33
			±0°,036	±0°,033	±0°,042	±0°,032.

Es geht aus diesen Zahlen zunächst hervor, daß die Drehung bei beiden Salzen der Dicke proportional und für rechts und links drehende Krystalle gleich groß ist, wie dies auch bei anderen drehenden Substanzen gefunden ist. Sie ist beim Bleisalz etwa $\frac{1}{3}$, bei dem Kalisalz etwa $\frac{1}{4}$ der des Quarzes, also immerhin noch beträchtlich zu nennen. Es zeigen die Zahlen ferner unter einander eine hinreichende Uebereinstimmung, wie man sie mit Rücksicht auf die Einfachheit der Theilung des Kreises am Polarisationsapparate nicht größer erwarten konnte, und aus der Größe der angegebenen wahrscheinlichen Fehler geht hervor, daß die Endresultate mit hinreichender Annäherung die wirklichen Werthe darstellen. Hätten von beiden Salzen dickere Krystalle benutzt werden können, so würde dies in noch höherem Grade zu erreichen gewesen seyn. Bei dem Bleisalz welches allerdings in fast zolldicken Krystallen mit Leichtigkeit erhalten wird, war dies nicht möglich, weil nur Krystalle von den benutzten Dimensionen die nothwendige Klarheit zeigten. Beim Kalisalz konnten selbst diese Dicken nicht erreicht werden, wenigstens nie bei den mit der Endfläche aufgewachsenen Krystallen, und nur diese konnten benutzt werden, da sie allein die Endfläche in größerer Ausdehnung besitzen. Es krystallisirt das Kalisalz meistens mit vollkommen frei ausgebildeten und oft bis zu 6, auch 8^{mm} abstehenden Endflächen. diese haben aber dann eine so geringe Ausdehnung, daß die Krystalle sich zu den beschriebenen Versuchen nicht eignen. Durch den größeren

Werth der Drehung bei diesem Salze hat indess die Beschränkung in der Wahl der Dicken der Krystalle auf das Endresultat keinen so bedeutenden Einfluss haben können.

2. Die beiden anderen Salze, welche ebenfalls Circularpolarisation zeigen, der unterschwefelsaure Strontian und der unterschwefelsaure Kalk, konnten nach der beschriebenen Broch'schen Methode nicht untersucht werden, da sie keinen nur einigermaassen erkennbaren dunkelen Streifen im Spektrum gaben. Nur bei den dickeren Krystallen war bei grosser Aufmerksamkeit, und wenn das Sonnenlicht möglichst geschwächt war, ein wandernder schwacher Schatten zu erkennen, sobald der analysirende Nicol gedreht wurde. Diese Erscheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, dass bei diesen Salzen die Drehung eine bedeutend geringere, als bei den zuerst angeführten ist und dann auch darin, dass Krystalle mit hinreichend grosser Endfläche nur in geringen Dicken von homogener Beschaffenheit und genügender Klarheit erhalten werden konnten.

Unter Anwendung der Methode in der sehr sinnreich veränderten Form, wie sie Lüdige kürzlich angegeben hat¹⁾, ist es aber auch hier gelungen, den oben mitgetheilten gleichwerthige Resultate zu erhalten. Die Veränderung besteht darin, dass zwischen den festen Nicol und die zu untersuchende Krystallplatte eine aus rechts und links drehendem, senkrecht zur Axe geschnittenem Quarze bestehende Doppelplatte so eingeschaltet wird, dass die Trennungsfläche senkrecht zur vertikalen Kante des zerstreuenen Prismas durch die gemeinsame Axe beider Nicols geht und das einfallende Licht somit zur Hälfte den rechts, zur Hälfte den links drehenden Quarz durchstrahlen muss. Wendet man, wie das bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen ist, eine Doppelplatte von 3^{mm},75 Dicke an, die bei parallelen Nicols die empfindliche blauviolette Farbe zeigt, so beobachtet man, so lange die drehende Substanz noch nicht an ihre Stelle gebracht ist, im Grün einen einzigen vertikalen dunkelen Streifen. Bei einer Drehung des analysirenden

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 273.

Nicols trennt derselbe sich an der, der Trennungsfläche des Doppelquarzes entsprechenden und durch das ganze Spektrum gehenden Linie in einen oberen und einen unteren Theil, von denen der eine nach rechts, der andere nach links wandert.

Eine eben solche Theilung und seitliche Verschiebung der beiden Hälften bewirkt bei feststehenden parallelen Nicols auch die eingesetzte drehende Substanz; die Grösse der Verschiebung hängt von der Dicke der Platte ab. Durch eine Drehung des analysirenden Nicols ist man im Stande, die beiden Hälften einander wieder zu nähern und sie so über einander zu bringen, daß sie wiederum einen einzigen vertikalen Streifen darstellen. Die Richtung der Drehung giebt an, ob der Krystall ein rechts oder ein links drehender ist und der Drehungswinkel stellt die Grösse dar, um welche der eingeschaltete Krystall die Polarisationssebene des Lichtes von der Farbe gedreht hat, an deren Stelle im Spektrum der dunkle Streifen sich befindet. Es kann die Einstellung mit grosser Genauigkeit bewirkt werden, da die geringste Abweichung der beiden Hälften des dunklen Streifens von einer gegenseitigen geradlinigen Verlängerung sofort mit Leichtigkeit erkannt und vermieden wird.

Der einzige Nachtheil dieser Methode besteht darin, daß die Drehung nur für einen bestimmten Theil des Spektrums ermittelt werden kann, wenn man nicht über eine grössere Reihe verschieden dicker Doppelquarze verfügt, und auch dann ist es nicht möglich, dieselbe für jede beliebige Fraunhofer'sche Linie festzustellen. In dem vorliegende Falle ist dieser Nachtheil aber unwesentlich, da es hier zunächst nur auf den Nachweis der Drehung ankommt und es genügt, wenn sie für eine einigermaassen sicher bezeichnete Farbe bestimmt werden kann.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten die nach dieser Methode gewonnenen Resultate:

3. **Unterschwefelsaurer Kalk, mit 4 Aeq. Wasser.**
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1 ^{mm} Dicke
1	Rechts	2,084	2,019
2	»	2,415	2,023
3	»	1,383	2,155
4	Links	1,934	2,172
5	»	2,081	2,028
6	»	1,701	2,140
7	»	2,017	2,097
Mittel:			<u>2,091</u>
			$\pm 0,018.$

4. **Unterschwefelsaurer Strontian, mit 4 Aeq. Wasser.**
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1 ^{mm} Dicke
1	Rechts	1,654	1,663
2	»	1,721	1,633
3	»	1,388	1,628
4	»	1,804	1,618
5	»	1,397	1,641
6	Links	1,646	1,646
7	»	1,575	1,663
Mittel:			<u>1,642</u>
			$\pm 0,004.$

Aus den erhaltenen Zahlen geht zunächst wiederum hervor, daß die Drehung der Dicke proportional ist und den nämlichen Werth für die rechts und für die links drehenden Krystalle hat. Ihre große Uebereinstimmung, ungeachtet des an und für sich sehr kleinen Betrages der Drehung und der geringen Dicke der untersuchten Krystalle, zeigt aber gleichzeitig, wie genau nach der veränderten Broch'schen Methode mit Hülfe eines eingeschalteten Doppelquarzes beobachtet werden kann.

3. Von den untersuchten Salzen bilden der unterschwefelsaure Strontian und das unterschwefelsaure Bleioxyd ein

dem letzteren isomorphes, in großen sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz mit gleichfalls 4 Aeq. Wasser. Da jedes der beiden zusammensetzenden Salze Circularpolarisation zeigt, so konnte man erwarten, daß das Doppelsalz dieselbe Eigenschaft besitzen würde. Die angestellten Versuche haben aber, selbst nicht unter Anwendung der zuletzt erwähnten Methode, eine irgend wie angebbare Drehung der Polarisationsebene nicht beobachten lassen. Dem ungeachtet möchte ich aus diesem Resultate nicht ohne Weiteres auf die absolute Abwesenheit jeder Spur von Circularpolarisation schließen, sondern daraus zunächst nur folgern, daß ihr Werth ein so geringer ist, daß sie bei der sehr unbedeutenden Dicke der dargestellten Krystalle, die unter einer großen Zahl im Maximum nur $0^{\text{m}},987$ betragen, hat, nicht mehr gemessen werden konnte. Sollte mein Bemühen, bedeutend stärkere Krystalle zu erhalten, von Erfolg seyn, so werde ich nicht unterlassen, sie von Neuem einer Prüfung zu unterwerfen.

4. Nächst dem Nachweise einer größeren Zahl neuer circularpolarisirender Körper würde es namentlich von Interesse seyn, darunter einen oder mehrere zu finden, welche einen Zusammenhang zwischen ihren Krystallformen und der Art der Drehung erkennen ließen, da unter den wenigen bekannten circularpolarisirenden Krystallen dies bis jetzt nur bei einem Theile möglich ist. Es würde dies um so wichtiger seyn, als dadurch vielleicht die Frage ihrer Lösung näher gerückt würde, welche der verschiedenen über den Zusammenhang zwischen Drehungsrichtung und Krystallform aufgestellten Ansichten die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat¹⁾. In neuester Zeit hat Groth eine solche Wechselbeziehung zwischen Krystallform und Drehung der Polarisationsebene noch beim sechsgliedrigen überjodsauren Natron²⁾ durch Auffindung von zweierlei Arten Trapezflächen nachgewiesen, während Des Cloizeaux an dem von ihm als circularpolarisirend erkannten, gleichfalls sechsglie-

1) Vergl. v. Lang, diese Ann. Bd. 137, S. 447.

2) Diese Ann. Bd. 137, S. 433.

drigen Benzil ¹⁾ hemiëdrische Formen nicht hat finden können, die eine gleiche Deutung zulassen.

Bei den vier untersuchten unterschwefelsauren Salzen, deren Krystallformen der Hauptsache nach bekannt sind, habe ich mich gleichfalls bemüht, solche hemiëdrische Formen zu finden, und zu dem Zwecke eine große Zahl der best ausgebildeten Krystalle beobachtet, aber ohne jeden Erfolg. Das Kalisalz zeigt zwar an sehr kleinen Krystallen, welche bei der Darstellung einer weiter unten zu erwähnenden Verbindung mit Chlornatrium erhalten sind, vorherrschend ein aus der zweiten Säule entstandenes trigonales Prisma mit den Flächen der ersten Säule als kaum bemerkbaren Zuschärfungen, im Uebrigen aber nur die Flächen der ersten sechsseitigen Pyramide. Das Strontian- und das Kalksalz haben andere als die bekannten Flächen nicht gegeben. Es wäre indess möglich, daß an einzelnen Krystallexemplaren die eine oder die andere Form auch als trigonale Pyramide aufträte, wie dies Groth bei einer neuen krystallographischen Untersuchung des Bleisalzes ²⁾ für die Form $\frac{1}{2}P = x a : a : a : \frac{1}{2}c$ gefunden hat, die an anderen Exemplaren zwar auch in den zweiten Zonen auftritt, ebenso wie dies mit der Fläche $\frac{2}{3}P = x a : a : a : \frac{2}{3}c$ der Fall ist. Würde von irgend einer dieser Formen nur das Hauptrhomboëder auftreten, so würde die Lage der etwa vorhandenen trigonalen zweiten Säule, wie sie beim Kalisalze sich bildet, zu den Flächen des Rhomboëders vielleicht dem Sinne der Drehung entsprechend seyn und zur Vorausstimmung dienen können.

5. Während die übrigen untersuchten Salze, namentlich das Kalisalz, nur mit der größten Mühe und Sorgfalt in nur einigermaßen brauchbaren Krystallen dargestellt werden können, zeichnet sich das Bleisalz durch selten vollkommene Krystallisationsfähigkeit aus. Mit der größten Leichtigkeit können sehr flächenreiche Krystalle dieses Salzes in untadelhafter äußerer Form von beträchtlichen Dimensionen

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 629.

2) Diese Ann. Bd. 135, S. 663 bis 65.

dargestellt werden. Diese Eigenschaft des Salzes liefs es als möglich erscheinen, an seinen Krystallen auf künstlichem Wege neue Flächen hervorzubringen und unter diesen vielleicht solche, deren Lage dem Sinne der Drehung der Polarisationsebene entspräche, wie dies Marbach beim bromsauren Natron ¹⁾ gelungen ist.

Um diesen Versuch zu machen, wurden in eine krystallisationsfähige Lösung größere Krystalle gelegt, an deren Seitenecken mit einem Messer Flächen von der ungefähren Richtung, zum Theil einer linken, zum Theil einer rechten Trapezfläche möglichst eben angeschnitten waren. Die Krystalle wuchsen in der Lösung weiter und an einigen der abgeschnittenen Stellen bildeten sich vollkommen spiegelnde neue Flächen, an einzelnen sogar mehrere von verschiedener Neigung gegen die Hauptaxe. Gleichzeitig traten aber auch an anderen nicht verletzten Stellen des Krystalles, an den verschiedenen Endkanten, verschiedene neue, sonst nie beobachtete Flächen auf. Es mag seyn, dafs hier das Berühren mit der Hand und das dadurch bedingte geringe Befetten in ähnlicher Weise gewirkt hat, wie dies von Jakobsen beim chlorsauren Natron ²⁾ beobachtet ist.

Zur Bildung der neuen Flächen an den abgeschnittenen Stellen genügte gewöhnlich eine Zeit von 4 bis 6 Stunden. Wurde ein Krystall, an welchem sich diese Flächen gebildet hatten, von Neuem in die Lösung gelegt und bedeutend längere Zeit darin gelassen, so wuchs er zwar gleichfalls weiter, aber die neuen Flächen verschwanden mehr und mehr, sie wurden rauher und es traten statt derselben vereinzelte kleine Flächen auf, die sämmtlich einer der ursprünglich benachbarten Flächen parallel waren und schliesslich dieselbe wieder ergänzten.

Um die neuen Flächen zu bestimmen, sind mehrere sorgfältige Messungen ausgeführt, auch an anderen schon bekannten Flächen. Danach treten das Prisma zweiter Ordnung, und zwar allem Anscheine nach als trigonales Prisma,

1) Diese Ann. Bd. 99, S. 457.

2) Diese Ann. Bd. 113, S. 498.

und in derselben Vertikalzone die Fläche $2a : a : 2a : c = \frac{1}{2}P$ namentlich häufig auf. Ab und an werden noch einige Flächen geringerer Neigung gegen die Hauptaxe beobachtet. An einigen Krystallen wurde auch an vorher unverletzten Stellen eine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen P und dem in der benachbarten Zone belegenen $\frac{1}{2}P$ gerade abstumpfte. Diese Fläche trat doppelt auf und zwar noch an der Kante desselben P mit einem zur anderen Seite gelegenen $\frac{1}{2}P$. Beide Flächen gehören also einem Skalenoëder $\frac{7}{3}a : a : \frac{7}{4}a : \frac{7}{10}c$ an, dessen stumpfe Endkanten über P liegen.

Hiernach tritt an dem Bleisalze eine hemiëdrische Form wirklich auf, die man als Tetartoëder erwartet, um aus ihr den Sinn der Drehung bestimmen zu können. Es wäre möglich, daß an diesem Salze noch andere Skalenoëder auftreten können, von denen das eine oder das andere die Eigenschaft besitzt, nochmals und der Art der Drehung entsprechend hemiëdrisch zu werden. Bis jetzt sind andere Flächen als die genannten indess nicht hervorgebracht und es ist demnach zur Zeit auch bei diesem Salze noch nicht möglich, die Richtung der Drehung der Polarisationssebene im Voraus zu bestimmen.

6. Es ist bereits erwähnt, daß in derselben Weise, wie dies bei den anderen circularpolarisirenden Krystallen, mit Ausnahme des viergliedrigen schwefelsauren Strychnins, beobachtet ist, auch die Lösungen der hier untersuchten vier unterschwefelsauren Salze die Polarisationssebene des Lichtes nicht drehen. Ebenso verhält sich eine Lösung des Doppelsalzes aus unterschwefelsaurem Bleioxyd und Strontian, von dem es allerdings noch nicht mit Gewißheit gesagt werden kann, ob es überhaupt circularpolarisirend ist. Als ein weiteres interessantes Beispiel dafür, wie circularpolarisirende Substanzen diese Eigenschaft verlieren, sobald der physikalische Zustand geändert wird, in welchem sie beobachtet ist, zeigt das Doppelsalz, welches man aus einer Lösung von unterschwefelsaurem Kali und Chlornatrium erhält.

Dieses Doppelsalz dürfte gleichzeitig von cinigem chemischen Interesse seyn, da es zu der sehr wenig zahlreichen

Klasse von Doppelsalzen gehört, in denen zwei verschiedene Säuren und zwei verschiedene Metalle enthalten sind. Es ist zusammengesetzt aus zwei Aequivalenten des unterschwefelsauren Kalis und einem Aequivalente Chlornatrium, wie übereinstimmend aus vier Analysen hervorgeht, die zu seiner Bestimmung mit Proben aus verschiedenen Auflösungen der zusammensetzenden Salze ausgeführt sind ¹⁾.

Die gewöhnlichste Form, in welcher es krystallisirt, ist dem Anscheine nach ein Würfel mit Granatoëderflächen. Die Beobachtung unter dem Polarisationsapparate zeigt aber, daß es viergliedrig seyn muß und daß die beobachteten Flächen der ersten Säule, der Endfläche, dem Grundoktaëder und der zweiten Säule angehören. Es zeigt das Ringsystem der optisch einaxigen Krystalle mit dem schwarzen Kreuze und verhält sich optisch negativ. Von Circularpolarisation zeigen selbst die dicksten Krystalle keine Spur. Unter Umständen, die wahrscheinlich durch Temperaturverschiedenheiten bedingt sind, erscheint das Salz auch sofort äußerlich als viergliedrig, indem dann das Oktaëder vorherrschend wird und in Verbindung mit der Endfläche allein oder mit dieser und den Flächen der ersten oder der zweiten Säule verbunden auftritt.

Um seine Krystallform genauer festzustellen, sind an einer größeren Anzahl von Exemplaren Winkelmessungen angestellt. Dieselben führten Anfangs zu gar keinem bestimmten Resultate, indem sich für den Seitenkantenwinkel zweier Oktaëderflächen, zwischen den Normalen derselben, Werthe ergaben, die zwischen $70^{\circ} 36'$ (fast genau dem Werthe $70^{\circ} 31',7$ beim regulären Oktaëder) bis $79^{\circ} 44'$ schwankten. Es ist gewiß selten ein Salz beobachtet, welches bei genau gleicher Zusammensetzung so bedeutende Unterschiede in seiner Krystallform zeigt. Bedingt sind sie

1) a) Die angewandten Salzmengen in Grammen 0,2950, 0,1650, 0,8895 haben Glühverluste (schweflige Säure) von bez. 0,0620, 0,0370, 0,1895 statt der berechneten Verluste bez. 0,0604, 0,0331 und 0,1918 ergeben;

b) 0,3105 des Salzes haben nach dem Glühen 0,2500 schwefelsauren Baryt geliefert statt der berechneten Menge 0,2439.

ohne Frage durch das Vorhandenseyn bedeutender unregelmäßiger innerer Spannungen der Krystalle, die man bei den vielfachen schlierenartigen Streifungen auf den Flächen der sehr harten Krystalle annehmen muß. Besonders ausgesuchte Krystalle mit gleichmäßig ebenen und vollkommen spiegelnden Flächen haben denn auch einigermaassen übereinstimmende Resultate ergeben und die wahrscheinlichen Werthe der Grundform mit einiger Annäherung zu bestimmen erlaubt. Diese Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

No. des Krystalles	Beobachtete Winkel	Berechneter Winkel (1 1 1) : (1 1 $\bar{1}$)
1	(1 1 1) : (0 0 1) = 53° 10',8	73° 58',4
„	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1) = 52 55,0	74 10,0
2	(1 1 1) : (0 0 1) = 52 27,0	75 6,0
„	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1) = 52 48,0	74 12,0
3	(1 1 1) : (0 0 1) = 52 56,7	74 6,6
„	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1) = 52 51,0	74 18,0
	Mittel: 52° 51',4	74° 19'
	± 3',9.	

Danach ist das Axenverhältniß des beobachteten viergliedrigen Oktaëders:

$$a : c = 1 : 0,9335.$$

Proskau, 9. Oktober 1869.

III. *Ueber einige Punkte in der Theorie der Capillarerscheinungen;* von J. Stahl.

Es soll hier nicht das Verhältniß besprochen werden, in dem die Theorie der Capillarerscheinungen zur Erfahrung steht, sondern es soll hier nur versucht werden, einige

Punkte dieser Theorie aufzuhellen, die bis jetzt dunkel geblieben zu seyn scheinen. Dabei soll nicht auf diejenigen Arbeiten Rücksicht genommen werden, welche, wie die von Wertheim¹⁾ und Holtzmann²⁾, von willkürlichen oder irrigen Voraussetzungen über das Gleichgewicht der Flüssigkeiten ausgehend der gegenwärtigen Theorie keinen bedeutenden Schaden zugefügt haben, ebenso nicht auf diejenigen, in welchen, wie in der kleinen Arbeit von Gilbert³⁾ ein aus einer richtigen Rechnung gezogenes richtiges Resultat auf eine unrichtige Art gedeutet wurde etc. Wohl aber müssen hier diejenigen Arbeiten einer Analyse unterworfen werden, welche, obgleich sie in den Ansichten der Physiker über die Erklärung der Capillarerscheinungen keine Revolution erzeugt haben, von der Laplace'schen Theorie in einem Punkte von minderer Wichtigkeit abweichend, grofse Zweifel über die Richtigkeit und vielleicht auch Möglichkeit einer mathematischen Theorie der Capillarerscheinungen überhaupt unter die Physiker geworfen haben. Bei der Prüfung dieser Arbeiten scheint es am geeignetsten, den historischen Weg zu verfolgen.

Laplace⁴⁾ hat zuerst eine mit der Erfahrung übereinstimmende Theorie der Capillarerscheinungen gegeben, wobei er in der ganzen Ausdehnung der Flüssigkeit die Dichte derselben als constant betrachtete und ferner, Clairaut näher bestimmend, annahm, dafs die Molecüle der Körper auf einander anziehend wirken, dafs aber diese Anziehung nur in unmerklichen Entfernungen eine merkliche Gröfse habe, in allen merklichen Entfernungen aber verschwindend klein sey. Er stellte die Differentialgleichung für die capillare Oberfläche auf und fand auch das zweite Gesetz der Capillartheorie über die Beständigkeit des Randwinkels

1) *Mém. sur la capillarité*, unter den nachgelassenen Papieren Wertheim's gefunden.

2) Ueber die Theorie der Erscheinungen der Capillarität, Stuttgart 1861.

3) Pogg. Ann. Bd. 102.

4) Supplement zum X. Buch der *Mécanique céleste* -- deutsch von Brandes im 33. Bd. von Gilb. Ann.

zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Haarröhrchenwand auf, ohne einen strengen analytischen Beweis dafür zu geben. Gauß¹⁾ bestätigte durch eine strenge und elegante Rechnung mittelst des Prinzips der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie und gab insbesondere von dem zweiten Hauptsatz dieser Theorie eine bloß auf die Natur der Molecularanziehung gestützte Begründung; doch war auch er von der Annahme einer gleichmäßigen Dichtigkeit durch die gesammte flüssige Masse nicht abgewichen. Gegen die Theorie von Laplace wurden gleich anfangs und später mehrfach Einwürfe erhoben, die indessen entweder selbst keinen innern Halt hatten, oder von Nicht-Mathematikern (Naturphilosophen) herrührten, die wenig geeignet zu seyn scheinen, über eine so schwierige mathematische Theorie richtig zu urtheilen, wohl aber, die Mathematik bei physikalischen Problemen zu verdächtigen. Die Einwürfe aber von einiger Bedeutung wurden siegreich widerlegt (Petit). Auch Young's Angriffe haben keine Bedeutung erlangt. Einen Einwurf zog er aus einer Erscheinung, die mit der Laplace'schen Theorie im Widerspruch stehen sollte; aber Poisson hat später die Uebereinstimmung dieser Erscheinung mit der Theorie von Laplace nachgewiesen. Ein zweiter Einwurf bezog sich darauf, daß Laplace nur anziehende Kräfte angenommen und keine Rücksicht auf die repulsive Kraft der Wärme genommen habe: dieß scheint aber, unter der Voraussetzung, daß die anziehenden Kräfte noch immer über die abstossenden das Uebergewicht behaupten, kein eigentlicher Einwurf zu seyn, da er nur das Wirkungsgesetz der Moleküle näher bestimmt, die Theorie selbst aber wird dadurch nicht geändert.

Desto mehr Aufsehen erregte die Arbeit von Poisson²⁾, in welcher der Laplace'schen Theorie der Einwurf gemacht wird, daß sie nicht vermögend sey, die Erscheinun-

1) *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii.* Göttingen 1830.

2) *Nouvelle théorie del' action capillaire, Paris* 1831.

gen der Capillarität zu erklären, da sie von der Annahme einer gleichmässigen Dichte der Flüssigkeit ausgehe; es sey aber zur Erklärung der Capillarerscheinungen nothwendig, die Dichte der Flüssigkeit gegen den Umfang zu als veränderlich, gegen eine freie Oberfläche zu als rasch abnehmend, gegen die Wände des Gefäßes zu im Allgemeinen als rasch wachsend anzunehmen. Diesen Schluss zog er aus drei Betrachtungen. Aus der ersten sollte folgen, daß die Gröfse K in der Laplace'schen Theorie, welche daselbst als positiv betrachtet wird, im Gegentheil negativ sey; aus der zweiten, daß die Gröfse H in der Laplace'schen Theorie Null sey, woraus hervorgehen würde, daß die Theorie von Laplace die Capillarerscheinungen nicht zu erklären vermöge; aus der dritten, daß das Wirkungsgesetz zwischen den Molecülen der festen Wände und denen der Flüssigkeit dasselbe sey wie das zwischen den Molecülen der Flüssigkeit untereinander. Alleweil aber blieb das merkwürdig, ja so zu sagen verdächtig, daß Poisson für die capillare Oberfläche und für den Randwinkel wieder Gleichungen von derselben Form gefunden hat wie die in der Theorie von Laplace sind, wenn auch die Ausdrücke in bestimmten Integralen der besonderen beständigen Gröfsen in beiden Theorien andere sind. Die neue Theorie scheint übrigens schon anfangs einen starken Miston erregt zu haben, indem sie einigen Physikern zu unerquicklichen Raisonsnements [Z. B. Link], Arago sogar zu einem harten Ausspruch über sie Veranlassung gab; Nicht-Mathematiker wie Parrot¹⁾ und Mile²⁾ begannen an der Zulässigkeit der Analysis und Richtigkeit der mathematischen Resultate bei physikalischen Problemen zu zweifeln, aber die meisten Mathematiker, die über diesen Gegenstand geschrieben haben, scheinen die Richtigkeit der Einwürfe Poisson's anerkannt zu haben, ohne daß sie dieselben gehörig untersucht haben. Aber der neuen Theorie blieb eine Hauptschwierigkeit, die sie nicht glücklich hinweg ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 26 und 27.

2) Pogg. Ann. Bd. 45.

räumt hat, die nämlich, daß das Princip der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie bestätigt. Hier muß ich auf eine von der Petersburger Akademie gekrönte Abhandlung über die Theorie der Capillarerscheinungen von dem russischen Professor Davidow ¹⁾ aufmerksam machen, welche auf das Princip der virtuellen Bewegungen gegründet und von der Annahme einer raschen Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeit gegen den Umfang zu ausgehend, das mit der Poisson'schen Theorie übereinstimmende Resultat liefert, daß eine Theorie der Capillarerscheinungen unmöglich sey, wenn man von den Dichtigkeitsänderungen an der freien Oberfläche abstrahirt. Aber diese Behauptung rührt von der Vernachlässigung eines Gliedes her, die gerade für den Fall einer constanten Dichtigkeit der Flüssigkeit nicht zulässig ist, wie später gezeigt werden wird, und ist darum falsch.

Während Beer ²⁾ nicht versuchte, an der Richtigkeit der Einwürfe Poisson's zu rütteln, sondern nur die Anwendbarkeit des Princip der virtuellen Bewegungen bei dieser Art physikalischer Probleme in Frage stellte, hatte Bóde ³⁾ schon die Kühnheit diese Einwürfe anzugreifen, und er stellte sie als Folge einer Vernachlässigung von Gliedern in der Rechnung Poisson's dar. Indefs scheint hiermit die schwierige Frage nicht endgültig gelöst zu seyn, und dann ist dieß auch gar nicht der Weg, auf dem solches geschehen könnte. Beer scheint, wenn ich ihn richtig verstanden habe, die virtuellen Momente der Molecularkräfte wie unendlich kleine Größen zweiter Ordnung betrachtet zu haben, und dabei hat ihn wahrscheinlich folgende Betrachtung geführt. Stellt man sich die Körper als aus kleinsten Theilchen Molecülen bestehend vor, die durch endliche, sehr kleine Zwischenräume von einander getrennt

1) *La théorie des phénomènes capillaires* — deutsch in Erman's Archiv Bd. 16.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 96.

3) *Recherches sur la capillarité* in den *mém. couronnées de Brux.* 30. Bd.

sind, so werden bei der Ableitung der Variationsformel stillschweigend nur solche Verschiebungen eines Theilchens angenommen, welche nicht bloß gegen die Linieneinheit, sondern auch gegen die Entfernung zweier Nachbarmolecüle als verschwindend klein angesehen werden. Denkt man sich jetzt den Körper als eine stetige Masse, so wird die Entfernung zweier benachbarter Molecüle ein Differential erster, und deswegen die Variation des Ortes des Molecüles ein Differential zweiter Ordnung werden müssen. Deutlich hat sich Beer nicht ausgesprochen, die Stelle, welche mich zum Glauben verleitet hat, als sey Beer wirklich von der vorigen Betrachtung geleitet worden, ist folgende: „Wenn also Molecularkräfte thätig sind, so ist es im Allgemeinen durchaus nicht gestattet, das Zeichen δ durch eine Variation zu deuten, wodurch Theilchen der Flüssigkeit aus ihren Gleichgewichtslagen um Gröfsen verschoben werden, die mit der Entfernung zweier nächst an einander liegenden Theilchen in Vergleich treten.“ Obgleich er sich die Körper als aus Molecülen bestehend denkt, so scheint es, als ob er hier die Entfernung zweier Flüssigkeitstheilchen als ein Differential betrachtet und seine frühere Hypothese über die Constitution der Körper mit der Annahme, die Körper seyen stetig, vertauscht habe. Es ist aber durchaus kein Grund vorhanden, die Variationen der Oerter der Molecüle als unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung zu betrachten, weder unter dieser, noch jener Hypothese, und demnach ist auch dieser Versuch eine endgiltige Entscheidung herbeizuführen, als ein mißlungener zu betrachten.

Dies ist der gegenwärtige Stand der Capillartheorie und in der That ist dieser kein erfreulicher. Das grofse Ansehen Poisson's als Mathematiker ist ohne Zweifel Ursache gewesen, daß sich die Physiker so lange gescheut haben, die Richtigkeit seiner Einwürfe gegen die Laplace'sche Theorie direkt zu untersuchen. Zwar hat Minding¹⁾ auf eine glückliche Art die Unrichtigkeit der zwei ersten Einwürfe bewiesen, aber er scheint nicht beachtet worden

1) Dove's Repertorium der Physik, Bd. 5.

zu seyn. Und in der That, prüft man die drei Einwürfe Poisson's genau, so wird man nicht umhin können mit Minding im Urtheile über ihre Unrichtigkeit übereinzustimmen. Wenn es nun aber auch keinem Zweifel mehr unterliegt, daß Poisson sich hier geirrt hat, so hat er sich doch um die Theorie selbst viele Verdienste erworben. Er hat nicht allein die Theorie in allen ihren Theilen vervollkommt und vermehrt und aus statischen Betrachtungen auf eine strenge, wenngleich weitläufige Art das Gesetz über die Beständigkeit des Randwinkels bewiesen, sondern er hat auch Irrthümer der ältern Theorie berichtigt. Er hat zuerst den von Laplace aufgestellten Ausdruck für den horizontalen Druck der Flüssigkeit auf eine verticale Ebene, auf dessen Unvollständigkeit schon Young aufmerksam gemacht und woraus er einen Einwurf gegen die Laplace'sche Theorie gezogen hatte, ergänzt, und hat ferner die Erscheinung der scheinbaren Veränderlichkeit des Randwinkels, wenn die Flüssigkeit das Ende des Haarröhrchens erreicht, welche Laplace als seiner Theorie widerstreitend angesehen hat, in Uebereinstimmung mit dieser Theorie gebracht.

Wir gehen nun zur Untersuchung der Einwürfe Poisson's über. Stelle $A O B$ Fig. 7 Taf. I die capillare Oberfläche und $O\varepsilon$ einen unendlich dünnen cylindrischen Kanal vor, dessen Projection auf eine Verticale h sey. Sey ferner ϱ die Dichte der Flüssigkeit und $(\lambda \lambda')$ der größte und kleinste Krümmungshalbmesser der Oberfläche im Punkte O . Nach Poisson kann nur dann der Flüssigkeitskanal im Gleichgewichte seyn, wenn die Summe der auf ihn wirkenden Kräfte, auf die Einheit der Fläche bezogen, gleich Null ist. Diese Kräfte sind aber: die Molecularkraft: $K - \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} \right)$, der Druck der Flüssigkeitssäule in ε : $g \varrho h$, und vielleicht noch ein Oberflächen-
druck in O : P . Demnach muß nach Poisson seyn:

$$K - \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} \right) + g \varrho h + P = 0.$$

Daraus folgert Poisson, daß K , welches in der Theorie von Laplace als eine positive ungeheuer große, constante

Zahl betrachtet wird, auch negativ werden könne. Aber diese Gleichung macht das Princip, worauf sie gegründet ist, von vornherein verdächtig, da sie, lauter Constante und nur eine einzige Veränderliche enthaltend, illusorisch wird. Und in der That ist es zum Gleichgewichte der Flüssigkeitssäule in dem Kanale $O\varepsilon$ durchaus nicht erforderlich, daß die auf sie wirkenden Kräfte sich aufheben, sondern nur, daß sie dem in ε aufwärts wirkenden Gegendrucke das Gleichgewicht halten. Es kann demnach weder die Folgerung aus der ersten Betrachtung, noch die aus der zweiten, daß $H=0$ sey, als richtig anerkannt werden, da auch die zweite Betrachtung auf dieselbe mangelhafte statische Betrachtung gegründet ist wie die erste.

Wir kommen zur dritten Betrachtung. Bezeichnet H' einen Ausdruck von derselben Form wie H ist, und bezieht sich H' auf das Verhältniß der Flüssigkeit zum Haarröhrchen (Adhäsion) im Gegensatz zu H , welches die Cohäsion der Flüssigkeit bestimmt, bedeutet ferner c den Umfang eines Haarröhrchens mit verticalen Wänden, so hat Laplace für das Gewicht A des vom Haarröhrchen gehobenen Flüssigkeitssäulchens folgenden Ausdruck aufgestellt:

$$A = c(2H' - H).$$

Poisson hat nun in seiner dritten Betrachtung für A einen zweiten Ausdruck:

$$A = cH$$

abgeleitet, und wenn ich ihn recht verstanden habe, scheint seiner Rechnung folgende Idee zu Grunde zu liegen. So wie das Haarröhrchen, so kann auch das der Wand des Haarröhrchens zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von beliebiger, aber unmerklicher Dicke als Ursache der Erhebung einer Flüssigkeitssäule betrachtet werden und heißt A' das Gewicht dieser Säule, so gilt auch für A' die obere Formel für A , nur hat man darin für $H':H$ zu setzen. Daraus folgt $A' = cH$, und da A' von A nur um eine unmerkliche Gröfse, um das Gewicht des der Röhrchenwand anliegenden flüssigen Häutchens von unmerklicher Dicke, verschieden ist, so ist auch $A = cH$. Daraus folgt nun,

dass $H' = H$ ist, dass also die Röhre in ihrer Wirkung auf das Flüssige nicht verschieden ist von der Flüssigkeit in ihrer Wirkung auf sich selbst, dass man also Haarröhrchen und Flüssigkeit als wie eine und dieselbe Materie betrachten müsse. In diesem Falle hören aber alle Wirkungen der Capillarität auf.

Abgesehen davon, dass die letzte Behauptung Poisson's an sich falsch ist und man dieselbe durchaus nicht gelten lassen könnte, wenn nicht der dritten Betrachtung der Beweis von $H = 0$ vorangegangen wäre, ist auch die Idee, welche Poisson hier geleitet hat, unrichtig. Denn gesetzt auch, das Haarröhrchen sey in seiner Wirkung vom Flüssigen nicht verschieden, so würde doch ein Aufsteigen der Flüssigkeit erfolgen, weil das Haarröhrchen ein starrer Körper ist. Deutlicher ist dies in der Gleichung ausgesprochen, welche das Princip der virtuellen Bewegungen aufstellt. Wenn nun das der Haarröhrchenwand zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von unmerklicher Dicke als Ursache einer Erhebung einer Flüssigkeitssäule angesehen und hierbei z. B. die von Laplace aufgestellte Formel für Δ angewendet werden soll, so müsste man das Flüssigkeitshäutchen als starr betrachten können, wogegen aber die leichte Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen streitet. Es darf daher Δ nicht gleich cH gesetzt werden, und somit hat auch dieser Einwurf seine Giltigkeit verloren.

Man darf daher bis jetzt jeden Versuch, in der von Laplace aufgestellten Theorie einen inneren Widerspruch zu entdecken, als misslungen betrachten. Aber die Hypothese einer gleichmäßigen Dichtigkeit durch die gesamte flüssige Masse ist nicht allein unserer jetzigen Vorstellung über den innern Zustand der Flüssigkeiten nicht mehr nicht conform, sondern es nöthigen uns sogar einige Erscheinungen dieselbe zu verlassen, insbesondere hat Brunner ¹⁾ auf das Verhalten von Alkohol gegenüber Wasser aufmerksam gemacht, welches im directen Widerspruch mit der Formel $\Delta = c(2H' - H)$ steht.

1) Pogg. Ann. Bd. 70.

Die folgende Untersuchung über die Frage: Muß man Dichtigkeitsänderungen in der Flüssigkeit in die Theorie der Capillarerscheinungen einführen oder nicht? wird die Unzulässigkeit der Behauptung Dawidow's darthun, was aus den von Poisson aufgestellten Ausdrücken für die besonderen beständigen Größen wegen deren Undurchsichtigkeit nicht geschehen kann.

Wir wollen, da die Rechnung nicht viel complicirter wird, annehmen, im Haarröhrchen stehen zwei Flüssigkeiten übereinander; die obere habe die Dichtigkeit c , die untere die Dichte c' . Seyen ∂m und $\partial m'$ Massenelemente der oberen und unteren Flüssigkeit und ∂M und $\partial M'$ Massenelemente der Haarröbre und des großen Behälters $PQRS$ mit den constanten Dichten C und C' . Es mögen U und U' (Fig. 8 Taf. I) die obere und untere capillare Oberfläche im Haarröhrchen, O und O' die der oberen und unteren Flüssigkeit anliegenden Theile der Röhrenoberfläche, endlich U'' die im Vergleich zu U und U' sehr große freie Oberfläche der untern Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens, welche im größten Theile ihrer Ausdehnung als wie eine horizontale Ebene betrachtet werden kann, und O'' die der Flüssigkeit anliegende Wandfläche des Behälters bedeuten. Während die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten im Innern derselben constant sind, sollen sie gegen den Umfang zu als rasch veränderlich, in zum Umfang parallelen Schichten als überall gleich, und als Function der Länge der Normale n zum Umfang betrachtet und angenommen werden, daß die Dichtigkeitsänderungen nur Wirkungen der Molecularkräfte sind, und daß die Schwere keinen Einfluß darauf habe; $\rho = \psi(n)$; und $\rho' = \psi'(n)$ mögen das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen für die obere und untere Flüssigkeit angeben, aber hierbei muß bemerkt werden, daß dieses Gesetz auch bei einer und derselben Flüssigkeit in der ganzen Ausdehnung des Umfanges derselben nicht dasselbe, sondern für die verschiedenen Oberflächen, je nachdem sie frei sind oder an eine starre Wand oder an die zweite Flüssigkeit gränzen, jedesmal ein anderes ist. So bestehen also unsere Flüssig-

keiten aus zwei Partien, einer, in welcher die Dichtigkeit constant ist und welche den größten Theil der flüssigen Masse begreift, und einer andern von unmerklicher Dicke und Masse, welche den Umfang der flüssigen Masse bildet und die vorige Partie der Flüssigkeit einbüllt, und in welcher die Dichtigkeit rasch veränderlich ist; wir wollen diese Partie das Flüssigkeitshäutchen nennen. Aber auch das Flüssigkeitshäutchen ist keine durchaus gleiche Masse, sondern muß als wie aus verschiedenen Stücken zusammengesetzt betrachtet werden, in deren jedem das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen, weil von der Nachbarschaft bedingt, ein anderes ist, je nachdem nämlich das Flüssigkeitshäutchen eine freie Oberfläche darbietet, oder an einen starren oder flüssigen Körper gränzt. Es mögen nun V und V' die Volumina desjenigen Theiles der obern und untern Flüssigkeit bedeuten, dessen Dichtigkeit constant ist. Die Wirkung der Molecularkräfte soll nur in unmerklichen Entfernungen als merklich, in merklichen Entfernungen hingegen als verschwindend betrachtet werden. Es drücke:

$f(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit,

$f_1(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit,

$f_2(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und denen der untern Flüssigkeit,

$f_3(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,

$f_4(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,

$f_5(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Behälters

aus, und es sey ferner:

$$\begin{array}{ll}
f(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi(r) & f_3(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_3(r) \\
f_1(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_1(r) & f_4(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_4(r) \\
f_2(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_2(r) & f_5(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_5(r).
\end{array}$$

Wirkt nun auſſer den Molecularkräften nur noch die Schwere auf die beiden Flüſſigkeiten, ſo muß für den Fall des Gleichgewichtes der beiden Flüſſigkeiten im Haarröhrchen und im Behälter folgender Ausdruck ein Maximum werden. [Man ſehe nach Gauß¹⁾ und Bertrand²⁾].

$$\begin{aligned}
W = & -g \int z \partial m - g \int z \partial m' + \frac{1}{2} \int \varphi(r) \cdot \partial m \cdot \partial m \\
& + \frac{1}{2} \int \varphi_1(r) \cdot \partial m' \cdot \partial m' + \frac{1}{2} \int \varphi_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m' \\
& + \int \varphi_3(r) \cdot \partial M \cdot \partial m + \int \varphi_4(r) \cdot \partial M \cdot \partial m' \\
& + \int \varphi_5(r) \cdot \partial M' \cdot \partial m'.
\end{aligned}$$

Als Z-Axe wurde die Richtung der Schwere, und als Ebene der [XY] eine beliebige horizontale Ebene angenommen, und zugleich ſoll hier noch bemerkt werden, daß diejenigen Integrale in dieſem Ausdrücke, welche Molecularwirkungen darſtellen, den Factor $\frac{1}{2}$ oder 1 haben, je nachdem die Körpermolecüle, deren Wirkungen aufeinander ſie ausdrücken, beide den Flüſſigkeiten, oder die einen einer Flüſſigkeit und die andern einem ſtarren Körper angehören. Hierauf iſt die Behauptung gegründet, daß Capillarerscheinungen ſich auch dann darbieten müſſen, wenn die Materie des Haarröhrchens genau dieſelbe wäre wie die der Flüſſigkeit. Die nächſte Aufgabe iſt nun die der Auswerthung der beſtimmten vielfachen Integrale. Hierbei wird vorausgeſetzt, daß das Haarröhrchen und der Behälter keine ſcharfen Kanten und Spitzen darbieten, und daß ihre Krümmungen ſtets von der Art ſind, daß man ein Oberflächenelement derſelben von der Ausdehnung des Halbmessers der Wirkungſphäre der Molecüle als eben betrachten kann. Die beiden erſten, von der Schwere abhängigen, Integrale, in denen ſich

1) „*Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii*“
Göttingen 1830.

2) *Mém. sur la théorie des phénomènes capillaires*, in Liouville Journ.
für 1848.

die Integrationen über die gesammten Massen der beiden Flüssigkeiten erstrecken, bestimmen die Höhe des Schwerpunktes der beiden Flüssigkeiten über oder unter der zur (XY) angenommenen Horizontalebene. In beiden können diejenigen Glieder, die sich auf die Flüssigkeitshäutchen beziehen, als unmerkliche Größen vernachlässigt werden, und die Integrationen dürfen sich daher, ohne die Genauigkeit der Rechnung zu beeinträchtigen, auf diejenigen Theile der beiden Flüssigkeiten erstrecken, in denen die Dichtigkeit constant ist. Bedeuten daher ∂V und $\partial V'$ zwei Raumelemente, die der obern und untern Flüssigkeit angehören, so kann man für: $-g \int z \partial m - g \int z \partial m'$ folgende andere Integrale substituiren:

$$-g c \int z \partial V - g c' \int z \partial V'$$

und hier erstrecken sich die Integrationen über die früher mit V und V' bezeichneten Räume.

Bei den drei letzten Integralen im Ausdrucke W' in denen sich die Integrationen über die starren Wände und die ihnen anliegenden Flüssigkeitshäutchen erstrecken, geschieht die Auswerthung auf eine und dieselbe Art. Sey AB (Fig. 9 Taf. I) eine starre Wand, C ein Element des Flüssigkeitshäutchens mit der Dichtigkeit $\psi(n)$, $CD = n$ seine Entfernung von der Wand AB , und CE der Radius der Wirkungssphäre zwischen den Theilchen der Wand und denen der Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist nun etwa folgender: Man bestimme zuerst die Wirkung der Wand auf ein Flüssigkeitstheilchen C , und dehne hierauf, um die Integralwirkung der Wand auf das Flüssigkeitshäutchen zu erhalten, die Integration über das gesammte der Wand anliegende Flüssigkeitshäutchen aus. Die Resultate der Rechnung sind folgende. Setzt man:

$$\begin{aligned}
\int_r^\infty q_3(r) \cdot r^2 \cdot \partial r &= \psi_3(r) & \int_r^\infty \frac{\psi_3(r)}{r^2} \cdot \partial r &= X_3(r) \\
2\pi C \int_0^\infty X_3(n) \cdot \psi(n) \cdot n \cdot \partial n &= b_3 \\
\int_r^\infty q_4(r) \cdot r^2 \cdot \partial r &= \psi_4(r) & \int_r^\infty \frac{\psi_4(r)}{r^2} \cdot \partial r &= X_4(r) \\
2\pi C \int_0^\infty X_4(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n &= b_4 \\
\int_r^\infty q_5(r) \cdot r^2 \cdot \partial r &= \psi_5(r) & \int_r^\infty \frac{\psi_5(r)}{r^2} \cdot \partial r &= X_5(r) \\
2\pi C' \int_0^\infty X_5(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n &= b_5
\end{aligned}$$

so ist:

$$\begin{aligned}
\int q_3(r) \cdot \partial M \cdot \partial m &= b_3 O \\
\int q_4(r) \cdot \partial M \cdot \partial m' &= b_4 O' \\
\int q_5(r) \cdot \partial M' \cdot \partial m' &= b_5 O''
\end{aligned}$$

Hier und in den folgenden Rechnungen werden Glieder vernachlässigt, welche sich auf die Grenzen der U - und O -Flächen beziehen, und welche als unmerkliche Größen von der Ordnung des Halbmessers der Molecularwirkungssphäre betrachtet werden.

Wir gehen zur Auswerthung des Integrals $\frac{1}{2} \int q_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m'$ über, in welchem sich die Integration über die der capillaren Oberfläche U' angränzenden Theilchen der beiden Flüssigkeiten erstreckt. Die Dichtigkeit ist in einer und derselben zur U' -Fläche parallelen Schicht überall gleich und ändert sich nur von Schicht zu Schicht und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist etwa folgender: Stellen AB (Fig. 10 Taf. I) ein Stück der U' -Fläche, CD und cd Elemente zweier zur AB parallelen und um n und n' von ihr abstehender Schichten der beiden Flüssigkeiten vor. Man berechne nun zuerst die Wirkung z. B. von CD auf

ein Element der Schichte cd und dehne hierauf die Integration über alle Schichten der obern und alle Elemente der untern Flüssigkeit aus. Setzt man:

$$\int_r^\infty \varphi_2(r) \cdot r \cdot \partial r = F_2(r), \quad \pi \int_0^\infty \int_0^\infty F_2(n+n') \cdot \psi(n) \cdot \psi'(n') \cdot \partial n \cdot \partial n' = b_2$$

so ist:

$$\frac{1}{2} \int \varphi_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m' = b_2 \cdot U.$$

Bei den noch übrigen Integralen $\frac{1}{2} \int \varphi(r) \cdot \partial m \cdot \partial m$ und $\frac{1}{2} \int \varphi_1(r) \cdot \partial m' \cdot \partial m'$, in denen sich die Integrationen über die gesamte Masse der beiden Flüssigkeiten erstrecken, erfolgt die Auswerthung gleichfalls auf eine und dieselbe Art. Hierbei wollen wir jedes Integral in zwei Theile theilen, von denen sich der eine auf den Theil der Flüssigkeiten mit der constanten Dichte, der andere auf das Flüssigkeitshäutchen bezieht.

Setzt man:

$$\begin{aligned} \int_r^\infty \varphi(r) \cdot r \cdot \partial r &= F(r) & \int_0^\infty F(r) \cdot \partial r &= h \\ \int_r^\infty \varphi_1(r) \cdot r \cdot \partial r &= F'(r) & \int_0^\infty F'(r) \cdot \partial r &= h', \end{aligned}$$

so sind die Werthe der ersten Theile unserer Integrale:

$$2\pi c^2 h V \text{ und } 2\pi c'^2 h' V'.$$

Obgleich wir die Dicke des Flüssigkeitshäutchens als unmerklich bezeichnet haben, so mag dieselbe doch vielmal gröfser als der Radius der Wirkungssphäre der Molecüle seyn; wir wollen sie mit δ bezeichnen. Stelle AB (Fig. 11 Taf. I) ein Oberflächenelement der Flüssigkeit, C ein Massenelement des Flüssigkeitshäutchens, dessen Entfernung CD von AB gleich n sey, $FGHI$ die Wirkungssphäre der Molecüle, und HJ eine zu AB parallele Schicht der Flüssigkeit vor, deren Abstand von AB : $(n - \varepsilon)$ und deren Dichte eine Function von $(n - \varepsilon)$ ist. Setzt man allgemein:

$$\int_{\varepsilon}^{\infty} \varphi(r) \cdot r \cdot \partial r = F(\varepsilon), \quad \int_{\varepsilon}^{\infty} \varphi_1(r) \cdot r \cdot \partial r = F'(r)$$

$$2\pi \left[\int_{\varepsilon}^{\infty} F(\varepsilon) \cdot \psi(n+\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon + \int_{\varepsilon}^{\infty} F(\varepsilon) \cdot \psi(n-\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right] = 2\pi G(n)$$

$$\pi \int_{\varepsilon}^{\delta} G(n) \cdot \psi(n) \cdot \partial n = a$$

$$2\pi \left[\int_{\varepsilon}^{\infty} F'(\varepsilon) \cdot \psi'(n+\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon + \int_{\varepsilon}^{\infty} F'(\varepsilon) \cdot \psi'(n-\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right] = 2\pi G'(n)$$

$$\pi \int_{\varepsilon}^{\delta} G'(n) \cdot \psi'(n) \cdot \partial n = b,$$

und nennt die Werthe von a und b für die verschiedenen Partien der Flüssigkeitshäutchen:

bei der obern Flüssigkeit für:				$U : a$
"	"	"	"	$U' : a'$
"	"	"	"	$O : a''$
"	"	untern	"	$U'' : b$
"	"	"	"	$U' : b'$
"	"	"	"	$O' : b''$
"	"	"	"	$O'' : b'''$

so sind die Werthe der zweiten Theile unserer Integrale folgende:

für die obere Flüssigkeit: $a U + a' U' + a'' O$

" " untere " $b U'' + b' U' + b'' O' + b''' O''$.

Die Auswerthung der Integrale giebt demnach folgenden Ausdruck für W :

$$W = -g c \int z \partial V - g c' \int z \partial V' + 2\pi c^2 h V + 2\pi c'^2 h' V' + a U + [a' + b' + b_2] U' + b U'' + [b_3 + a''] O + [b_4 + b''] O' + [b_5 + b'''] O''.$$

Diesen Ausdruck wollen wir indess noch so gestalten, daß darin nicht V und V' vorkommen; dies geschieht durch Elimination von V und V' mittelst der folgenden zwei Gleichungen für die Massen der Flüssigkeiten M und M' :

für die obere Flüssigkeit:

$$M = Vc + U \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n + U' \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n + O \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n.$$

für die untere Flüssigkeit:

$$M' = V'c' + U \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n + U'' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n + O' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n \\ + O'' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n.$$

Das Resultat der Elimination ist:

$$W - 2\pi chM - 2\pi c'h'M' = -gc \int z \partial V - gc' \int z \partial V' + \\ + U \left[a - 2\pi ch \int_0^\delta \psi(u) \cdot \partial n \right] + \\ + U' \left[a' + b' + b_2 - 2\pi ch \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial u - 2\pi c'h' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n \right] + \\ + U'' \left[b - 2\pi c'h' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n \right] + O \left[a'' + b_3 - 2\pi ch \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n \right] \\ + O' \left[b'' + b_4 - 2\pi c'h' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n \right] + \\ + O'' \left[b''' + b_5 - 2\pi c'h' \int_0^\delta \psi'(n) \cdot \partial n \right].$$

In diesem Ausdrucke dürfen die Integralglieder, obgleich die Integrale unmerkliche Größen von der Ordnung des Radius der Molecularwirkungssphäre sind, nicht vernachlässigt werden, da sie h und h' zu Factoren haben, welche wie Größen von der Ordnung

$$\frac{1}{\text{Radius der Molecularwirkungssphäre}}$$

betrachtet werden müssen.

Die Bedingung für das Gleichgewicht der beiden Flüssigkeiten ist uns in Gestalt eines schwierigen Problems dar-

gestellt, welches in die Variationsrechnung gehört. Bezeichnet man nämlich die Coëfficienten von $[U, U', U'']$ der Reihe nach mit: H, H', H'' , und die von $[O, O', O'']$ mit F, F', F'' , und mit θ folgenden Ausdruck:

$$\theta = -g c \int z \partial V - g c' \int z \partial V' + H U + H' U' + H'' U'' \\ + F O + F' O' + F'' O'',$$

so muß für den Fall des Gleichgewichtes $\delta \theta = 0$ seyn, und außerdem sind noch zwei Bedingungen analytisch zu erfüllen, die nämlich, daß bei einer jeden Variation die Massen constant bleiben. Bei dem Geschäfte der Variation wollen wir uns einer kurzen und eleganten Methode bedienen, die von Bertrand herrührt und in Folgendem besteht.

Man kann sich die Variation der U -Flächen als aus zwei Theilen bestehend denken, einen, der sich auf die nahezu zu sich parallele Verschiebung der Oberflächenelemente, und einem andern, der sich auf den Umfang der Oberflächen bezieht, Sey ε eine zu sich parallele Verschiebung eines Oberflächenelementes in der Richtung seiner Normale. Dieses ε ändert sich von einem Oberflächenelement zum andern. Es möge $\partial \omega$ das Oberflächenelement und (R, R') sein größter und kleinster Krümmungsradius heißen; alsdann ist

$$\delta \partial \omega = -\varepsilon \partial \omega \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right].$$

Stelle nun OO' (Fig. 12 Taf. I) eine U -Fläche, welche nach ab verschoben wurde, und $Oa = \nu$ eine unendlich kleine Linie vor, welche, in der starren Wand liegend und senkrecht auf das Element des Umfanges der Schnittlinie P zwischen Wand und Flüssigkeit aufstehend, die Aenderung des Standes der Flüssigkeit an der Wand bestimmt. Heiße ferner der Randwinkel Oao in irgend einem Punkte der Schnittlinie ω , und ein Element der Schnittlinie ∂P . Als dann ist der zweite Theil unserer Variation, der sich auf den Umfang der P -Linie bezieht:

$$\int \cos \omega . \nu . \partial P.$$

Bezeichnet man nun:

die den U, U', U'' zugehörigen ε mit $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon''$

» » » » größten und kleinsten Krümmungsradien mit $[R, R_1], [R', R'_1], [R'', R''_1]$,

ferner die den von den U, U', U'' mit den Wänden gebildeten Schnittlinien zugehörigen:

ν mit ν, ν', ν'', ν'''

P » P, P', P'', P'''

ω » $\omega, \omega', \omega'', \omega'''$;

so findet man ohne Mühe:

$$\delta U = - \int \varepsilon \partial U \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right] + \int \cos \omega \cdot \nu \partial P$$

$$\delta U' = - \int \varepsilon' \partial U' \left[\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right] + \int \cos \omega' \cdot \nu' \partial P'$$

$$\delta U'' = - \int \varepsilon'' \partial U'' \left[\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right] + \int \cos \omega'' \cdot \nu'' \partial P'' + \\ + \int \cos \omega''' \cdot \nu''' \partial P'''.$$

In diesen Gleichungen erstrecken sich die Integrationen in den negativen Ausdrücken über die entsprechenden U -Flächen, in den positiven über die Umfänge der entsprechenden Schnittlinien.

Auf eine ebenso leichte Art findet man:

$$\delta O = \int \nu \cdot \partial P - \int \nu' \cdot \partial P'$$

$$\delta O' = \int \nu' \partial P' + \int \nu'' \partial P''$$

$$\delta O'' = \int \nu'' \cdot \partial P''.$$

Die von der Schwere abhängigen Integrale in dem Ausdrucke für θ erleiden eine Veränderung in Folge der Variation der U -Flächen, und bezeichnen Z, Z', Z'' die verticalen Ordinaten von Punkten, die der Reihe nach in den U -, U' -, U'' -Flächen liegen, so sind die Variationen der von der Schwere abhängigen Integrale:

$$g c \int Z \cdot \varepsilon \cdot \partial U + g (c' - c) \int Z' \cdot \varepsilon' \cdot \partial U' + g c' \int Z'' \cdot \varepsilon'' \cdot \partial U''.$$

Demnach ist:

$$\begin{aligned}
 0 = \delta \theta = & \int \varepsilon \delta U \left[-H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + g c Z \right] + \\
 & + \int \varepsilon' \delta U' \left[-H' \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right) + g (c' - c) Z' \right] + \\
 & + \int \varepsilon'' \delta U'' \left[-H'' \left(\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right) + g c' Z'' \right] + \\
 & + \int \nu \delta P (F + H \cos \omega) + \int \nu' \delta P' [F' - F + H' \cos \omega'] + \\
 & + \int \nu'' \delta P'' [F' + H'' \cos \omega''] + \int \nu''' \delta P''' [F'' + H'' \cos \omega'''].
 \end{aligned}$$

Werden hierzu folgende zwei Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \int \varepsilon \delta U - \int \varepsilon' \delta U' &= 0 & \text{Factor } \lambda \\
 \int \varepsilon' \delta U' + \int \varepsilon'' \delta U'' &= 0 & \text{" } \lambda'
 \end{aligned}$$

mit den Constanten (λ, λ') multiplicirt, addirt, welche die Bedingung enthalten, daß bei einer Variation die Massen der Flüssigkeiten, oder mit Vernachlässigung unmerklicher Größen die Volumina V und V' constant bleiben, so kann man in dem neuen Ausdrucke für $\delta \theta$ alle ε und ν als willkürlich betrachten, und die Gleichung $\delta \theta = 0$ kann nur so erfüllt werden, daß folgende Gleichungen bestehen:

$$\begin{aligned}
 -H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + g c Z &= \lambda & F + H \cos \omega &= 0 \\
 -H' \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right) + g (c' - c) Z' &= \lambda' - \lambda & F' - F + H' \cos \omega' &= 0 \\
 -H'' \left(\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right) + g c' Z'' &= \lambda' & F' + H'' \cos \omega'' &= 0 \\
 & & F'' + H'' \cos \omega''' &= 0
 \end{aligned}$$

Wählt man die Lage der (XV) so, daß sie in das obere Niveau der Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens fällt, so ist $\lambda' = 0$. Dies sind die Gleichungen für die capillaren Oberflächen und für die beständigen Randwinkel, und sie stimmen der Form nach genau überein mit denen in der *«Nouvelle théorie etc.»*. Für den Fall einer einzigen Flüssigkeit im Haarröhrchen, deren Dichte c ist, wird die capillare Oberfläche, wenn ihre verticalen Ordinaten vom Niveau

der Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens an gezählt werden, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + g c Z = 0$$

und hier ist H folgender Ausdruck:

$$H = \pi \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n \left[\int_0^\infty F \varepsilon \cdot \partial \varepsilon (\psi(n + \varepsilon) - 2c) + \right. \\ \left. + \int_0^n F(\varepsilon) \cdot \psi(n - \varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right]$$

welcher für den Fall einer constanten Dichte durch die ganze Masse der Flüssigkeit in folgenden übergeht:

$$H = -\pi c^2 \int_0^\infty d n \int_n^\infty F \varepsilon \cdot \partial \varepsilon.$$

Dawidow hat für die obere Gränze n im zweiten Integrale in dem Ausdrucke für H , die Gränze ∞ substituirt, so Glieder vernachlässigend, die sich auf die äußerste Schicht des Flüssigkeitshäutchens beziehen. Aber wenn diese Vernachlässigung auch unter der Hypothese einer raschen Dichtigkeitsabnahme gegen die freie Oberfläche zu erlaubt ist, so ist sie es nicht mehr unter der Annahme einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit und Dawidow hat Unrecht, wenn er behauptet, daß für den Fall einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit durch ihre ganze Masse $H = 0$ sey, und daß es unter dieser Annahme alsdann keine Theorie der Capillarscheinungen gebe.

In dieser kleinen Untersuchung soll gezeigt werden, auf welche kurze und elegante Weise, im Gegensatze zu den weitläufigen Rechnungen Poisson's, mittelst des Principes der virtuellen Bewegungen die Aufgabe über die Gröfse des Horizontaldrucks einer Flüssigkeit auf eine verticale Ebene gelöst wird.

Wir denken uns die zwischen den beiden unendlich langen, parallelen Ebenen über das äußere Niveau der Flüssig-

keit im Behälter aufstehende Flüssigkeitssäule $ABCD$ (Fig. 13 Taf. I) sammt den beiden Ebenen CE und DF aus der Flüssigkeit herausgehoben und auf einen horizontalen Boden gestellt, so, daß in der gegenseitigen Lage der Ebenen und im Stande der Flüssigkeit sich nichts ändert. Die Wände CE und DF seyen wieder vertical und CE absolut unbeweglich, DE aber könne in einer horizontalen zu den Ebenen senkrechten Richtung hin- und hergeschoben werden, die wir zugleich als die X -Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystems annehmen. Die verticale OY bilde die Y -Axe.

Die Flüssigkeit übt nun einen Druck oder Zug auf die Ebene DF aus, welchem für die Einheit der Länge der unendlich langen Ebene DF durch eine Kraft P das Gleichgewicht gehalten wird. Eine zweite horizontale Ordinate, parallel mit der Länge der Ebenen, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden.

Bei einer Variation wird die Wand DF auf OX verschoben und die Flüssigkeit ändert ihren Stand. Wir nehmen nun an, bei einer Variation, die wir vornehmen, ändern sich nicht: $AC = k'$ und $BD = k$. Es sey $OC = X_1$, $OD = X_0$, und ω der Randwinkel zwischen der Flüssigkeit und der starren Wand DF . Die Coordinaten eines Punktes der capillaren Oberfläche seyen XY , und hierbei soll bemerkt werden, daß X als Function von Y betrachtet und Y als vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter ausgezählt gedacht wird; für den Fall des Gleichgewichtes der Flüssigkeit und der Wand DF muß:

$$\delta\theta = gc \delta \left[\int Y \partial V \right] + H \delta U + P \cdot \delta X_0 = 0$$

und hier haben die Größen: g , c , V , H , U dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Rechnung. Die Gleichung, welche die Bedingung enthält, daß bei einer Variation die Flüssigkeitsmasse constant bleibe, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Constante, womit dieselbe multiplicirt zu $\delta\theta$ addirt werden sollte, in unserm Falle, da nämlich die Y gleichsam vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter gezählt erscheinen, gleich Null ist. Das nächste Geschäft

ist das der Bestimmung der Variationsausdrücke. Es ist nun:

$$\delta \left[\int Y \partial V \right] = \frac{k^2}{2} \delta X_0 - \int_{X_1}^{X_0} Y \cdot dY \cdot \delta X$$

$$\delta U = \delta \left[\int_{X_1}^{X_0} V [dX^2 + dY^2] \right] = \frac{dX \cdot \delta X}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \Big|_{X_1}^{X_0} -$$

$$- \int_{X_0}^{X_1} D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] \cdot dY \cdot \delta X$$

wobei zu bemerken ist, daß

$$\frac{dX \cdot \delta X}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \Big|_{X_1}^{X_0} = \sin \omega \cdot \delta X_0$$

ist. Demnach ist

$$\delta \theta = \left[P + \frac{g^c}{2} k^2 + H \sin \omega \right] \delta X_0 -$$

$$- \int \left\{ D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] \cdot H + g^c Y \right\} \cdot \delta X \cdot dY = 0$$

und $\delta \theta = 0$ wird nur dann erfüllt, wenn folgende Gleichungen bestehen:

$$P + \frac{g^c}{2} k^2 + H \sin \omega = 0$$

$$H D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] + g^c Y = 0.$$

Die zweite Gleichung von diesen ist die bekannte für die capillare Oberfläche. Die erste bestimmt die Wirkung der Flüssigkeit auf die Ebene DF . Die Grösse $H \sin \omega$ ist die Correction, welche Poisson an dem von Laplace für P aufgestellten Ausdruck

$$P + \frac{g^c}{2} k^2 = 0$$

angebracht hat.

IV. Ueber den *Antheil der Capillarität an den Erscheinungen der Ausbreitung der Flüssigkeiten*; von *Paul du Bois-Reymond*.

Mit dem Namen: Erscheinungen der Ausbreitung bezeichnet man bekanntlich eine ganze Klasse interessanter Bewegungserscheinungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten, die man bis jetzt noch in keiner der bekannten physikalischen Theorien vollständig unterzubringen vermocht hat.

Die in Rede stehenden Erscheinungen, wie sie sich ohne experimentelle Zuthat dem Blicke darbieten, lassen sich beschreiben wie folgt. Ein Theil des freien Oberflächengebiets einer Flüssigkeit *A* sey bedeckt von einer dünnen Schicht einer anderen Flüssigkeit *B*. Diese andere Flüssigkeit kann eine von der ersten durchaus verschiedene seyn. Sie kann aber auch ein Gemenge eines anderen Stoffes mit der Flüssigkeit *A* seyn, wie sich diess z. B. bildet, wenn Dämpfe von gewissen Flüssigkeiten auf die Oberfläche gewisser anderer Flüssigkeiten niedersinken. Sie kann endlich aus einer höher erwärmten Schicht der Flüssigkeit *A* bestehen. In allen diesen Fällen bemerkt man sehr häufig ziemlich lebhaft Bewegungen an der Oberfläche von *A* und in dessen Inneren, welche erkennen lassen, daß die deckende Schicht aus irgend einem noch nicht bekannten Grunde das von ihr bedeckte Gebiet nach allen Richtungen hin zu erweitern strebt, und die bedeckte Flüssigkeit, wo sie damit in Berührung steht, centrifugal mit sich fortreißt. Der äußere Eindruck ist also als ob in der bedeckenden Flüssigkeit eine abstossende Kraft ihren Sitz hätte, die sie auseinander treibt. Die Ansicht, daß wirklich eine solche Kraft existirt, hat denn auch ihre Vertreter gehabt (Fusinieri, Franklin). Die gleichsam entgegengesetzte Ansicht, welche in dem Phänomen nur eine Aeufserung capillarer Anziehung oder etwas Verwandtes erblicken will, ist ebenfalls ausgesprochen, und kürzlich fast gleichzeitig von zwei Physikern, Hrn. van der

Mensbrugghe ¹⁾ und Hrn. Lüdige ²⁾, von Neuem auf den Schild erhoben worden.

Ich habe in einer im CIV. Bande dieser Annalen veröffentlichten Arbeit über den nämlichen Gegenstand mich nach mehrjährigen Forschungen schliesslich für eine zwischen jenen beiden extremen Ansichten die Mitte haltende Vorstellungsweise erklärt, nach welcher die Erscheinungen der Ausbreitung theils bloße Capillaritätsphänomene sind, theils aber wirklich Aeufserungen noch nicht bekannter Kräfte, die in hinreichend dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten ihren Sitz haben. Es sey mir vergönnt, hier die Ueberlegungen, die mich zu dieser Vorstellungsweise nöthigten, etwas eingehender darzulegen, als am angeführten Orte geschah, wo es mir hauptsächlich auf Mittheilung meiner experimentellen Ergebnisse und möglichst objective Darstellung der daraus entspringenden Consequenzen ankam.

Ich beginne mit der Angabe der Bedingungen für das Gleichgewicht eines Tropfens einer Flüssigkeit 1, der auf der Oberfläche einer Flüssigkeit 2 schwimmen soll. Man hat dabei drei Flächen zu unterscheiden: die freie Fläche der Flüssigkeit 2, die freie Fläche des schwimmenden Tropfens der Flüssigkeit 1, und die Fläche, welche die Flüssigkeit des Tropfens von der unteren Flüssigkeit trennt.

§. 1. Die Meridiancurve eines schwimmenden Tropfens kann im Gleichgewicht keinen Wendepunkt haben.

Zunächst können wir den Nachweis führen, daß, den Tropfen als Rotationskörper gedacht, die Meridiancurve weder seiner freien noch seiner unteren Fläche einen Wendepunkt haben kann.

Wir legen durch die Flüssigkeit des Tropfens einen unendlich dünnen Kanal der zwei Punkte seiner freien Ober-

1) *Sur la tension superficielle des liquides etc. par G. van der Mensbrugghe. Bruxelles 1869, I. M. Hayez, Imprimeur de l'Académie Royale de Belgique.*

2) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander. Diese Annalen Bd. 137, S. 362.

fläche verbindet, den höchsten Punkt p_0 des Tropfens und einen Punkt p unmittelbar über dem Parallelkreis, in welchem die als vorhanden angenommenen Wendepunkte der Meridiancurven liegen.

Im Kanal wirken dann folgende Kräfte, deren Summe Null seyn muß, und die wir gleich so verzeichnen, daß wir sie unter Fortlassung von K mit dem Querschnitt des Kanals dividiren. 1) Das Gewicht $g\varrho_1 z$, wo ϱ_1 die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 und z die Höhendifferenz der Punkte p_0 und p ; 2) der Druck $\frac{H}{R_0}$ (H ist die bekannte Laplace'sche Constante, welche die Anziehung bedeutet eines flüssigen Meniscus von der Krümmung 1 gegen einen senkrecht auf seinen dünnsten Theil und seine ebene Begränzung errichteten unendlich dünnen Cylinder, diese Anziehung dividirt durch den Querschnitt des Cylinders, R_0 ist der Krümmungshalbmesser des Tropfens im Punkte p_0); 3) $-\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1}\right)$ wo R_1 und R_2 die Krümmungshalbmesser in p bedeuten, die positiv zu rechnen sind, wenn sie in die Flüssigkeit hineingerichtet sind, sonst negativ. Damit die Summe der aufgezählten Kräfte Null sey, muß $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ mit z stets wachsen. Diefs ist aber unter der Voraussetzung eines Wendepunkts nicht der Fall. Es sey R_1 der Krümmungshalbmesser der Meridiancurve. Diese wird im Wendepunkt negativ, und über den Wendepunkt hinaus nimmt der negative Werth von $\frac{1}{R_1}$ jedenfalls zunächst zu. Ferner ist dann:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{x} \frac{\frac{dx}{ds}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dx}{ds}\right)^2}} = \frac{1}{x} \sin(ds, x).$$

wo x die horizontale Entfernung von p_0 und p , und ds das bei p beginnende dem Rande des Tropfens zugekehrte Bogenelement der Meridiancurve. Von p an nimmt neben $\frac{1}{x}$ auch $\sin(ds, x)$ ab, mithin auch $\frac{1}{R_2}$. Ein Wendepunkt in

der Meridiancurve der freien Fläche des Tropfens kann also nicht bestehen, da die GröÙe $\frac{H}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ abnimmt, sobald man den Punkt p den Wendepunkt passiren läßt.

Für die untere Fläche des Tropfens ist der Beweis ganz ähnlich. Wir legen einen Kanal durch den Tropfen, der den untersten Punkt p'_0 desselben verbindet mit einem anderen Punkte p' seiner unteren Fläche. Diesen zweiten Punkt p' denken wir uns unmittelbar unter dem Parallelkreis gelegen, in dem die supponirten Wendepunkte liegen. Dann verbinden wir die Punkte p'_0 und p' noch durch einen Kanal, der durch die Flüssigkeit außerhalb des Tropfens verläuft. In dem so entstandenen *geschlossenen* Kanal soll Gleichgewicht herrschen. Bei der Summation der Kräfte rechnen wir diejenigen positiv, die im Sinne p'_0 , p' im Innern des Tropfens wirken, und führen noch folgende Bezeichnungen ein. Wir bezeichnen mit H_{11} die vorher mit H bezeichnete Constante der Flüssigkeit 1, mit ϱ_2 , H_{22} Dichtigkeit und Constante der Flüssigkeit 2, mit H_{12} die Constante der Flüssigkeit 1 gegen 2 oder 2 gegen 1 (d. i. die Anziehung des mit 1 oder 2 gefüllten Meniscus gegen 2 oder 1) und setzen endlich:

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}.$$

Dann ist die Summe der im Kanal wirkenden Kräfte

$$(\varrho_2 - \varrho_1) z + \frac{B_{12}}{R'_0} - \frac{B_{12}}{2} \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right),$$

z die Höhendifferenz von p' und p'_0 , R'_0 der Krümmungshalbmesser bei p'_0 , R'_1 , R'_2 die Krümmungshalbmesser bei p' . Weil der Tropfen schwimmen soll, muß angenommen werden $\varrho_2 - \varrho_1 > 0$. Soll ferner der Tropfen in p'_0 convex gegen die Flüssigkeit 2 seyn, so muß auch seyn

$$B_{12} > 0.$$

Hiernach ist der Nachweis der Unmöglichkeit eines Wendepunkts in der Meridiancurve der unteren Tropfenfläche genau derselbe wie oben, so daß ich ihn nicht wiederhole.

Somit steht also fest, daß alle Meridiancurven des schwimmenden Tropfens ohne Wendepunkt sind. Nehmen

wir dessen Masse klein und gegeben an, so folgt, daß der horizontale Durchmesser um so größer ist, je kleiner der Winkel unter dem die obere und die untere Tropfenfläche sich treffen. *Verswindet dieser Winkel, so wird der Durchmesser des Tropfens unendlich groß, der Tropfen breitet sich aus.* Es liefert uns also diese Ueberlegung die Bedingung, unter welcher Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen stattfindet: Der in Rede stehende Randwinkel muß Null seyn. Die Theorie setzt uns aber ferner in Stand auch die Bedingung, unter welcher der Randwinkel verschwindet, genau zu formuliren, und da überhaupt vom Randwinkel die Gestalt des Tropfens wesentlich abhängt, so werde ich hier der Vollständigkeit wegen mittheilen, was aus der Theorie über ihn geschlossen werden kann.

§. 2. Der Neumann'sche Satz von den Randwinkeln dreier aneinanderstossenden Flüssigkeiten und Folgerungen daraus.

Ich werde zunächst der Symmetrie halber annehmen, wir hätten es mit drei Flüssigkeiten 1, 2, 3 zu thun, deren Trennungsflächen in einer Curve aneinanderstossen. Diese Trennungsflächen, die wir mit O_{12} , O_{13} , O_{23} bezeichnen, bilden drei Randwinkel ω_1 , ω_2 , ω_3 , und zwar sey ω_1 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{13} , die die Flüssigkeit 1 einschliessen, und ω_2 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{23} , die die Flüssigkeit 2 einschliessen. Hierzu Fig. 14 Taf. I, die einen senkrecht auf ihre gemeinsame Durchschnittslinie durch die Flächen O_{12} , O_{13} , O_{23} geführten Querschnitt vorstellt. Den Zusammenhang der Winkel ω_1 , ω_2 , ω_3 mit den von den Flüssigkeiten ausgeübten capillaren Kräften lehrt ein schönes von Hrn. F. E. Neumann entdecktes Theorem¹⁾, welches also lautet:

- 1) Dieses Theorem, welches man wohl den dritten Hauptsatz der Theorie der Capillarität nennen kann, ist meines Wissens außer in meiner Dissertation (*De aequilibrio fluidorum*, Berlin 1859) nicht veröffentlicht worden. Man erhält es am strengsten durch die Gauß'sche Methode, und so ist es auch in meiner Dissertation abgeleitet, in welcher ich noch untersucht habe, welchen Einfluß die Variation der Dichtigkeit an der Oberfläche auf den Inhalt der Hauptsätze habe. Es

Im Gleichgewicht sind die Supplemente $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3$ der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ die Winkel eines Dreiecks, deren gegenüberliegende Seiten resp. gleich den Constanten B_{23}, B_{13}, B_{12} sind, welche Constanten vermöge der Beziehungen

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$$

$$B_{13} = H_{11} + H_{33} - 2H_{13}$$

$$B_{23} = H_{22} + H_{33} - 2H_{23}$$

als Combinationen Laplace'scher Meniscusanziehungen sich darstellen.

In dem uns beschäftigenden Falle ist eine der drei Flüssigkeiten Luft, und dieß sey die Flüssigkeit 3. Wegen ihrer geringen Dichtigkeit sind dann H_{33}, H_{13}, H_{23} zu vernachlässigen und es wird:

$$B_{11} = H_{11}, B_{23} = H_{22}.$$

Wir wollen jetzt prüfen, welche verschiedenen Formen der schwimmende Tropfen unter den verschiedenen Annahmen über den relativen Werth der Constanten H_{11}, H_{22}, B_{12} annehmen kann. Fig. 15 Taf. I stellt zwei Dreiecke dar, wie sie zur Bestimmung der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ dienen. Es ist stets vorausgesetzt, daß 1 die Flüssigkeit des Tropfens sey, 2 die Flüssigkeit der Unterlage. Im ersten Dreieck ist $H_{22} > H_{11}$, im zweiten $H_{11} > H_{22}$ angenommen. Es erhellt, daß, die Größen H_{11} und H_{22} als gegeben vorausgesetzt, die Größe der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ durch B_{12} bestimmt wird, und das Dreieck ist nur möglich, wenn

$$(H_{22} - H_{11})^2 \leq B_{12}^2 \leq (H_{22} + H_{11})^2.$$

ergibt sich, wenn man annimmt, die Dichtigkeit sey in allen Punkten, welche dieselbe normale Entfernung der Oberfläche haben, gleich, daß die Form der Sätze dieselbe bleibt, nur der Werth der Constanten ist ein anderer. Man kann den Neumann'schen Satz ebenso wie die beiden andern auf die Young'sche Weise sehr einfach ableiten, wenn man die Fiction macht, daß drei Kräfte in einer Ebene an einem Punkte ziehen. Im Gleichgewicht gilt dann zwischen ihren Intensitäten und Winkeln die Neumann'sche Beziehung. Dieß ist schon von andern bemerkt worden. Indessen ist gegen diese Ableitung das nämliche geltend zu machen, wie gegen die Young'sche Ableitung der beiden andern Hauptsätze, daß nämlich die Constanten der Theorie keine präcise mechanisch-moleculartheoretische Bedeutung erhalten.

In den beiden Gränzfällen $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$, $B_{12} = H_{22} + H_{11}$ reducirt sich das Dreieck auf eine Gerade.

Untersuchen wir die Constante $B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$ etwas näher. H_{12} wächst und nimmt ab mit der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeiten 1 und 2. Sind diese Flüssigkeiten identisch, so wird $H_{12} = H_{11} = H_{22}$ und $B_{12} = 0$. Ist die gegenseitige Anziehung Null, wie wenn eine indifferente Schicht von der Dicke der Molekularwirkungssphäre die Flüssigkeiten 1 und 2 trennt, so wird $H_{12} = 0$ und $B_{12} = H_{11} + H_{22}$. Wenn wir negative Werthe von B_{12} , die nicht wahrscheinlich sind, ausschliessen, so ist der Werth dieser Constante also um so gröfser, je geringer die gegenseitige Anziehung der Flüssigkeiten und kann wachsen von 0 bis $H_{11} + H_{22}$. Was die in B_{12} auftretenden Constanten H_{11} und H_{22} betrifft, so hat man aber nicht zu vergessen, dafs sie wahrscheinlich im Allgemeinen verschieden sind von den an der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gültigen Constanten H_{11} und H_{22} , welche den beiden anderen Dreiecksseiten entsprechen. Daher ist eine genauere mathematische Untersuchung der Beziehung von H_{12} zu H_{11} und H_{22} , welche unter gewissen Voraussetzungen möglich ist, ohne physikalisches Interesse.

Wenn B_{12} von Null an wächst, so wird das Dreieck möglich bei $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$ (die Constanten H_{11} und H_{22} auf die freie Oberfläche bezogen). Wie sich die Theorie zum Fall $0 < B_{12}^2 < (H_{22} - H_{11})^2$ verhält, werde ich weiter unten angeben. Zunächst verfolgen wir die verschiedenen Werthe der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, während B_{12}^2 von $(H_{22} - H_{11})^2$ bis $(H_{22} + H_{11})^2$ wächst. Sie sind zusammengestellt in nachstehender Tabelle.

L. $H_{22} > H_{11}$, $\omega_2 > \omega_1$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{22} - H_{11}$	0°	180°	180°	α
B_{12} von $H_{22} - H_{11}$ bis $H_{22} + H_{11}$	von 0° bis 180°	von 180° durch ein Min. bis 180°	von 180° bis 0°	β
$B_{12} = H_{22} + H_{11}$	180°	180°	0°	γ

II. $H_{11} > H_{22}$, $\omega_1 > \omega_2$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{11} - H_{22}$	180°	0°	180°	α'
B_{12} von $H_{11} - H_{22}$ bis $H_{11} + H_{22}$	von 180° durch ein Min. bis 180°	180°	von 180 bis 0°	β'
$B_{12} = H_{11} + H_{22}$	180°	180°	0°	γ'

Im Fall α findet also nach dem früheren Ausbreitung statt. Fall β enthält die Uebergänge der Linsengestalt zum Fall γ , wo ein überall abgerundeter Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche einer andern Flüssigkeit schwimmt. Fall α' ist gleichsam der Gegensatz zu α . Fall β' vermittelt den Uebergang von α' zu γ' , welcher letztere Gränzfall mit γ identisch ist.

Jetzt können wir auch überschauen, wie sich die Theorie zum Fall $B_{12}^2 < (B_{22} - B_{11})^2$ verhält. Nämlich in beiden Fällen α und α' wird eine der Flüssigkeiten eine dünne Lamelle, im ersten die Flüssigkeit 1 bei ihrer Ausbreitung, im zweiten die Flüssigkeit 2, indem sie sich über 1 legt. Die Voraussetzungen der Theorie treffen aber bei dünnen Lamellen, deren Begränzungsflächen unter verschwindendem Winkel aneinanderstoßen, nicht mehr zu, da die Theorie von den Flüssigkeitsschichten verlangt, daß ihre Dicke nirgends unter dem Durchmesser der Molecularwirkungssphäre sinke. Es ist jedoch nach dem Gesetze der Continuität wohl kein Zweifel, daß wenn für $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$ der Winkel ω_1 oder ω_2 Null wird, er es *a fortiori* für $B_{12}^2 < (H_{22} - H_{11})^2$ werde.

In Fig. 16 Taf. I sind die verschiedenen Formen von schwimmenden Tropfen dargestellt, wie sie, den in der Tabelle aufgeführten Fällen entsprechend, in der Natur zur Erscheinung kommen oder doch kommen könnten. 1 ist die gewöhnliche Ausbreitung, 2 sieht man seltener, aber noch verhältnißmäßig häufig, z. B. bei flüssigen Fetten auf gestandenem Wasser. Selten ist 3, und 4 sowohl wie 4' bemerkt man bisweilen als flüchtige Erscheinung beim Rudern, wenn Wasserkügelchen auf der Wasseroberfläche hinlaufen.

Fall 1', der eben so häufig als 1 seyn sollte, läßt sich schwerer beobachten, als Fall 1, am Besten, wenn man Tropfen gewisser Flüssigkeiten an der Oberfläche anderer unterstützt, weil bei Fall 1' die Tropfenflüssigkeit im Allgemeinen schwerer ist als die umgebende. Bemerkenswerth ist Fall 1' bei Wassertropfen in dünnen Alkoholschichten. Fall 2' sieht man bisweilen bei an der Oberfläche von wässrigem Alkohol schwimmenden größeren Oeltropfen, Fall 3' ist mir noch nicht vorgekommen und Fall 4' ist mit 4 identisch.

Diese sind die allgemeinen Ergebnisse der Theorie hinsichtlich der Gestalt schwimmender Tropfen. Eine genauere mathematische Durchführung dieser Untersuchung dürfte auf die bedeutendsten Schwierigkeiten stoßen. Aber jedenfalls können wir sagen, unter welchen theoretischen Bedingungen man Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen beobachten wird. Es wird dies stattfinden, wenn $H_{22} > H_{11}$, $B_{12} \leq H_{22} - H_{11}$ ist. Aus den Constanten Fälle von Ausbreitung vorherzuschließen, wird nicht möglich seyn, bevor nicht B_{12} für eine größere Anzahl von Flüssigkeitspaaren bestimmt ist. Inzwischen hat Hr. Lüdte eine viel zahlreichere Folge von Flüssigkeiten, als bisher geschehen, angegeben, von denen jede auf der folgenden sich ausbreitet, und gemäß der Theorie keine der folgenden auf der vorhergehenden. Ja er fügt hinzu, daß eine jede sich auf jeder folgenden ausbreitet, wodurch eine schätzbare Reihe von Ungleichheiten für die Constante B_{12} gewonnen ist.¹⁾

1) So eben ist mir eine eben gedruckte Abhandlung des Hrn. Quincke „Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten“ zugegangen, welche dem im Texte erwähnten und von allen Freunden der Capillaritätslehre schmerzlich empfundenen Mangel an Bestimmungen der Constante B_{12} in glänzender Weise abhilft. Hr. Quincke wendet seine werthvollen Constantenbestimmungen auch auf die Ausbreitung unter Benutzung des Neumann'schen Satzes an. Das von mir in dieser Mittheilung verfolgte Ziel wird indessen durch seine Ergebnisse und Betrachtungen nicht berührt.

§. 3. Ueber die Ausbreitung mit Dämpfen imprägnirter Flüssigkeits-
oberflächen und die Spannungshypothese.

Soweit könnte man also, scheint es, mit der Uebereinstimmung von Theorie und Experiment vollkommen zufrieden seyn und hätte seinen Fleiß lediglich der mathematischen Ausführung der Theorie einerseits und der Bestimmung ihrer Constanten andererseits zu widmen.

Allein so einfach liegt die Sache nicht. Es giebt in diesem Gebiete noch andere Erscheinungen, die ihre Erklärung im Obigen durchaus nicht finden, und zwar zuerst die energischen Wirkungen der Ausbreitung, welche das Ausgießen von Dämpfen gewisser Flüssigkeiten auf andere Flüssigkeiten hervorruft. Eine Aeufserung capillarer Druckkräfte kann dieß nicht seyn. Denn wenn auch an den Stellen, wo z. B. Olivenöl etwas Aetherdampf absorbirt hat, eine Niveauerhöhung unzweifelhaft stattfindet, so muß diese doch so schwach seyn, die Krümmungshalbmesser der Flüssigkeitsoberfläche müssen so nahe unendlich seyn, daß nicht daran zu denken ist, die rapiden Strömungen im Innern des Oels auf Wirkungen der Krümmung und Niveaudifferenzen zurückzuführen.

Hier stehen sich nun andere Erklärungsversuche gegenüber: Die Ansicht nämlich, nach welcher in äußerst dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten abstossende Kräfte auftreten und eine andere Vorstellung, die zwar schon öfters geäußert, aber besonders bestimmt ausgesprochen und durchgeführt worden ist durch Hrn. van der Mensbrugghe und Hrn. Lüdtege, nämlich die Vorstellung, nach welcher die Oberflächenspannung nicht eine bloße Fiction ist, sondern wirklich an der Oberfläche der Flüssigkeiten eine Membran existirt, die sich zusammenziehen strebt und zwar mit einer Intensität, welche von der Natur der Flüssigkeiten abhängt. Mit den Dämpfen hat man es dann sehr leicht. Man sagt: Da wo Aetherdämpfe auf die Oeloberfläche fallen, wird ihr Contractionsbestreben verringert, die übrige Oberfläche behält es unverändert, und zieht sich demnach zusammen, während die vom Aetherdampf getroffenen Stel-

len sich ausdehnen. Diese Vorstellungsweise wäre dann gleichsam eine Ergänzung der Theorie der Capillarität, deren Geschäft da beendigt ist, wo die Flüssigkeitsschichten äußerst dünn werden.

Ich muß gestehen, daß, trotz ihrer scheinbaren Durchsichtigkeit, diese Vorstellungsweise für mich etwas vages und unpräcises hat, denn wie dünn oder wie dick wir die Oberflächenschicht auch annehmen mögen, wir haben doch noch immer die darunter liegende Schicht der unteren Flüssigkeit zu berücksichtigen, wobei man besonders im Falle guter Mischbarkeit beider Flüssigkeiten, wenn man nicht unerwiesene Behauptungen zu Hülfe ziehen will, mit der Membran und der ganzen Spannungshypothese in einige Verlegenheit kommen dürfte. Auf alle Fälle ist diese Spannungshypothese weit davon entfernt auf mechanische Grundbegriffe zurückgeführt zu seyn.

In der Wahl der Versuche, die Hr. van der Mensbrugghe zur Stütze seiner Erklärungsweise heranzieht, scheint er mir zudem nicht immer glücklich. Z. B. kann ich seine Deutung des folgenden Versuches nicht für richtig halten. Wenn man über der Oberfläche von Alkohol aus der Spitze einer fein ausgezogenen Glasröhre ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff so austreten läßt, daß es daran haften bleibt und daß dessen Dämpfe auf die Alkoholoberfläche fallen, so sieht man auf dieser Oberfläche schwimmende leichte Körperchen aus einiger Entfernung herbeikommen und sich unter dem Tröpfchen sammeln. Hr. van der Mensbrugghe erklärt diese Erscheinung durch die größere Spannung der mit Schwefelkohlenstoff vermengten Alkoholoberfläche, die sich daher unter dem Röhrchen contrahire, und er legt diesem Versuche eine entscheidende Wichtigkeit für seine Theorie bei (*l. c. pag. 35*), worin man ihm gewiß beipflichten könnte, wenn der Versuch keine bessere Deutung als die seinige zuliefse. Betrachtet man indessen während des Versuchs den Alkohol von der Seite genau, so sieht man unter dem Schwefelwasserstofftröpfchen sich Schlieren bilden, die ziemlich rasch in der Flüssigkeit fallen und offenbar ein

Gemisch von Alkohol und Schwefelwasserstoff sind. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß der so unter dem Tröpfchen entstehende absteigende Flüssigkeitsstrom zum Ersatz der fortgeführten Flüssigkeit eine centripetale Flüssigkeitsströmung an der Alkoholoberfläche bedingt, welche dort schwimmende leichte Körperchen unter das Tröpfchen führt. Am schönsten beobachtet man die Schlieren, wenn man über einem Becherglase mit Alkohol aus einer Flasche mit Schwefelkohlenstoff Dämpfe ausgießt. Die Schlieren stürzen dann in großer Menge durch die Alkoholmasse und sammeln sich am Boden des Becherglases.

§. 4. Ueber die stationäre Ausbreitung.

Doch mag es auch gelingen, in dem der Theorie der Capillarität bis jetzt nicht zugänglichen Falle äußerst dünner Schichten die Lehre von der Oberflächenspannung in ein tadelfreies mechanisches Gewand zu kleiden, und mag dieser oder jener Versuch für eine solche Erklärungsweise der Ausbreitung zu sprechen scheinen: es giebt noch andere Erscheinungen, denen man auch mit der Oberflächenspannung nicht beikommt.

Ich meine die von Plateau und mir ziemlich gleichzeitig beschriebene *stationäre Ausbreitung des Alkohols auf dem Oel*, bei welcher trotz der gleichförmigen centrifugalen Strömung des Alkohols das gesamte Oberflächengebiet eine feste Gestalt annimmt. Denn es können die an der Oberfläche wirkenden Kräfte, wenn ihre Intensität nur von der Gestalt der Oberfläche abhängt, einen Antrieb zur Bewegung nicht mehr ausüben, sobald die Oberfläche eine feste Gestalt angenommen, nenne man diese Kräfte nun Laplace'schen Druck, Young'sche Spannung oder Gauß'sches Oberflächenpotential. Wenn ein Luftstrom an einer Stelle in einen Gummiballon eintritt und ihm an einer andern Stelle ein Austritt gestattet ist, so wird er zuerst den Ballon aufblasen bis zu einer gewissen Spannung seiner Wandungen und wird von da ab, gleichförmig strömend, ein- und austreten, ohne daß die Spannung des Ballons irgend eine

Wirkung auf seine Geschwindigkeit mehr ausübte, den man vielmehr durch einen eisernen sich ersetzt denken darf. Bei der stationären Ausbreitung verharren also die capillaren Triebfedern in unveränderlicher Spannung und sie sind es also nicht, die fortdauernd Oelmassen centrifugal fortreiben und die dadurch erzeugte Reibung überwinden.

Diese Betrachtung war es denn, die mich bewog, als ich mich vor mehreren Jahren zum zweiten Mal mit der Erscheinung der Ausbreitung beschäftigte, die *stationäre Ausbreitung* zum Gegenstand einer *messenden* Untersuchung zu machen. Es gelang mir wenigstens einiges Gesetzmäßige in der Erscheinung zu enthüllen und so andern Forschern einen vielleicht willkommenen Ausgangspunkt zu bieten. Völlig definiert sind die jene Erscheinungen erzeugenden Kräfte durch meine Untersuchungen allerdings nicht und zwar besonders deshalb nicht, weil sich die Theorie der eigenthümlichen inneren Bewegung des Oels nicht bewältigen liefs. Es befindet sich nämlich unter dem Ausbreitungskreis des Alkohols ein vollständiger kreisförmiger Wirbelring, der an ruhiges Flüssigkeitsgebiet angränzt, eine Art der Bewegung, von der damals die Hydrodynamik noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, und für deren analytische Darstellung erst kürzlich durch Hrn. Helmholtz die Möglichkeit eröffnet worden ist ¹⁾.

Wenn man sich übrigens darauf berufen hat, dafs ich damals auf vollständige Erklärung der Erscheinung verzichtet habe, und die Frage nach dem Grunde der Ausbreitung offen gelassen, so erlaube ich mir zu bemerken, dafs dies in geringerem Grade der Fall ist, wie man anzunehmen scheint. Ich habe vielmehr, nachdem ich experimentell die Unmöglichkeit nachgewiesen, die Erscheinung durch das Gefälle des abfließenden Alkohols zu erklären ²⁾, zunächst zwei Möglichkeiten offen gelassen: Entweder irgend eine Anziehung des Oels zum Alkohol vorauszusetzen, oder eine abstoßende Kraft in der Ausbreitungsschicht des Alkohols.

1) Berliner Monatsberichte, April 1868, Siehe ferner Kirchhoff, Borchard's Journal Bd. 70.

2) Diese Annalen, Bd. CIV, S. 222.

Was den ersteren Gedanken betrifft, so hat er mir von vornherein mißfallen. Einfach deshalb, weil ich mir gar keine Form einer solchen Anziehung vorstellen kann, vermöge deren man eine stationäre Ausbreitung herausrechnen könnte, ohne physikalisch äußerst unwahrscheinliche Annahmen zu machen. Es wäre im Gegentheil nicht schwer eine Anziehungsresultante herauszurechnen, die der factisch stattfindenden Bewegung entgegenwirkt, also die in das Oel dringende Alkoholschicht aus dem Oel herauszieht. Und dann nehmen mit der Temperatur die mechanischen Wirkungen deutlich an Intensität zu, während unter solchen Umständen Anziehungen schwächer zu werden pflegen, eine Schwierigkeit, die man wieder nur durch unnatürliche Hypothesen umgehen kann.

Ich habe mich schon früher dafür ausgesprochen, und bekenne mich von Neuem auf das Entschiedenste zu der Ueberzeugung, *dass die Existenz einer in dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten auftretenden Repulsionskraft mit aller der Wahrscheinlichkeit dargethan ist, mit der man überhaupt physikalische Kräfte nachweisen kann*, dass hiernach bei der nichtstationären Ausbreitung solcher Flüssigkeiten, deren Ausbreitung stationär gemacht werden kann, sobald die hinreichend dünne Schicht hergestellt ist, und bei der durch oberflächliche Aufnahme von Dämpfen erzeugten Ausbreitung die nämliche Repulsionskraft wirkt, und dass man endlich der Annahme dieser Kraft nur bei den Flüssigkeiten überhoben ist, deren Ausbreitung nicht stationär gemacht werden kann.

Auf die stationäre Ausbreitung ist in den neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand keine Rücksicht genommen.

Heidelberg, im November 1869.

**V. Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von
W. von Bezold und E. Edlund
über elektrische Erscheinungen;
von R. Clausius.**

Im Junihefte 1869 dieser Annalen befindet sich ein interessanter Aufsatz von W. von Bezold »über das Verhalten der isolirenden Zwischenschicht eines Condensators«, welcher auf einen von mir über denselben Gegenstand veröffentlichten Artikel ¹⁾ Bezug nimmt, und mir in einem Punkte Veranlassung zu einer kurzen Erwiderung giebt.

Der Verf. bespricht zwei aus seinen experimentellen Untersuchungen abgeleitete Ergebnisse, welche er schon in früheren Aufsätzen angeführt hatte, und deren eines er jetzt nach neueren Beobachtungen mit bestimmten Zahlen belegt, nämlich daß bei Franklin'schen Tafeln von verschiedener Glasdicke die Abnahme der disponiblen Ladung mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehe, und daß eine dünne Zwischenschicht, welche zwischen Belegung und Glasplatte oder zwischen zwei gleichzeitig angewandten Glasplatten eingeschaltet wird, ebenfalls einen wesentlichen Einfluß auf jene Geschwindigkeit ausübe. Er meint, daß diese Thatsachen mit einer von mir entwickelten Formel im Widerspruch stehen, und stellt am Schlusse seines Aufsatzes unter anderen folgenden Satz auf: »Aus den Formeln, in welche Clausius die Kohlrausch'sche Theorie der Rückstandsbildung gefaßt hat, ergeben sich genau dieselben Widersprüche mit der Erfahrung, welche ich schon früher aus dieser Theorie auf andere Weise abgeleitet habe.«

Ich kann der in diesem Satze ausgedrückten Ansicht nicht beipflichten.

Zunächst muß ich sagen, daß in meiner Formel die Zeit, in welcher die Zustandsänderung der Franklin'schen Tafel stattfindet, gar nicht vorkommt, sondern nur der Endzustand.

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung, S. 135.

dem sie sich nähert, und dafs die Voraussetzung, von welcher von Bezold ausgeht, um nachzuweisen, dafs bei Platten von verschiedener Dicke die von mir angenommene Veränderung in gleichen Zeiten stattfinden müfste, in seinen eigenen Versuchen nicht erfüllt ist. Er sagt, wenn man eine Tafel von gegebener Dicke mit der Anfangsladung L_0 versehe, und einer zweiten Tafel von n facher Dicke eine n mal so grofse, also durch nL_0 ausgedrückte Ladung gebe, so sey die Kraft, welche im Innern des Glases wirke, überall gleich grofs, und somit müsse auch die innere Veränderung in gleichen Zeiten mit gleicher Stärke eintreten.

Hierbei ist schon ein kleines Versehen gemacht, welches ich aber nur beiläufig erwähne, indem es wahrscheinlich auf einem Schreibfehler beruht. Er hat nämlich auf der vorhergehenden Seite gesagt, dafs die mit dem Buchstaben L bezeichnete Ladung der Tafel die betreffende *Elektricitätsmenge* bedeuten solle. Wenn man aber eine n mal so dicke Tafel mit der n fachen Elektricitätsmenge ladet, so ist die Kraft, welche im Innern wirkt, nicht gleich, sondern n mal so grofs. In seinen früheren Aufsätzen hat von Bezold aber unter der mit L bezeichneten Ladung die Potentialniveaudifferenz der beiden Belegungen verstanden, welche durch das Sinuselektrometer gemessen wird, und wenn man diese Bedeutung auch hier beibehält, und voraussetzt, dafs die n mal so dicke Tafel bis zur n fachen Potentialniveaudifferenz geladen werde, so ist der Schluss, dafs die Kraft im Innern gleich sey, allerdings richtig.

Vergleicht man nun aber mit dieser bei der theoretischen Betrachtung gemachten Voraussetzung die Umstände, unter welchen seine Versuche angestellt wurden, so stimmen diese damit nicht überein. In seinen Versuchen hat er nämlich die verschieden dicken Tafeln zu angenähert gleichen Potentialniveaudifferenzen geladen, und dann jedesmal die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet. In diesem Falle waren die von Anfang an wirkenden Kräfte nicht gleich, und die obige Schlufsweise kann also auf ihn nicht ohne Weiteres angewandt werden.

Der vorstehende Einwand, welcher sich nur auf die unvollständige Begründung eines angewandten Satzes bezieht, dessen Richtigkeit oder Wahrscheinlichkeit übrigens dahingestellt bleiben mag, ist nicht der Haupteinwand, welchen ich gegen die in von Bezold's Aufsätze enthaltene Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung zu erheben habe. Der Haupteinwand ist vielmehr auf einen anderen Punct gerichtet, zu dessen Auseinandersetzung ich jetzt übergehe.

Die in meinem Artikel angestellten Betrachtungen beziehen sich auf eine innere Veränderung des Glases, welche nach der Ladung der Franklin'schen Tafel oder Leydener Flasche vor sich geht, und nach der Entladung wieder zum größten Theile rückgängig wird, und dadurch zur Entstehung einer neuen disponiblen Ladung, des sogenannten Rückstandes, Veranlassung giebt. Ich habe aber ausdrücklich gesagt, daß außerdem auch noch der Umstand stattfinden kann, daß das Glas ein unvollkommener Isolator ist. In diesem Falle muß eine, je nach der Leitungsfähigkeit des Glases mehr oder weniger schnelle Abnahme der disponiblen Ladung erfolgen, welche von derjenigen Wirkung, die ich betrachtet habe, unabhängig und daher in meiner Formel nicht mit einbegriffen ist. Ich habe gesagt, daß man diese Wirkung, so wie überhaupt diejenigen Elektrizitätsverluste, welche durch mangelhafte Isolation verursacht sind, besonders in Rechnung ziehen müsse. Da nun die Versuche, welche von Bezold angestellt hat, sich nicht auf das Auftreten des Rückstandes, sondern nur auf die Abnahme der disponiblen Ladung beziehen, so habe ich schon in jenem früheren Artikel Bedenken dagegen ausgesprochen, die aus diesen Versuchen erhaltenen Resultate mit Formeln zu vergleichen, die nur für die Rückstandbildung aufgestellt sind.

In seinem neuen Aufsätze spricht von Bezold wieder nur von solchen Versuchen, bei denen die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet wurde, und um die Anwendung, welche er von seinen Resultaten auf das Rückstandsphänomen macht, zu rechtfertigen, sagt er: »Die innigste Beziehung beider Phänomene (nämlich der Abnahme der

disponiblen Ladung und der Rückstandbildung) wurde schon von Kohlrausch vorausgesetzt und theilweise durch das Experiment bewiesen.*

In dieser Beziehung muß ich aber sagen, daß mir die Umstände, unter denen Kohlrausch und von Bezold gearbeitet haben, sehr verschieden zu seyn scheinen. Ich glaube nämlich, daß entweder das Glas, mit welchem von Bezold seine Versuche angestellt hat, als Isolator sehr viel schlechter ist, als das von Kohlrausch angewandte, oder daß bei seinen Versuchen anderweitige Ursachen zu beträchtlichen Elektricitätsverlusten stattgefunden haben. Kohlrausch hat drei Zahlenreihen mitgetheilt ¹⁾, aus denen man die allmähliche Abnahme der disponiblen Ladung bei den drei von ihm angewandten Apparaten (zwei Leydener Flaschen und einer Franklin'schen Tafel) ansehen kann. Daraus ergibt sich, daß bei diesen drei Apparaten, wenn man die ursprüngliche Ladung jedesmal durch die Zahl 100 darstellt, die disponible Ladung nach 10 Minuten noch resp. 63, 67 und 74 betrug. Bei der einen Flasche hat Kohlrausch die Beobachtung $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt, und nach dieser langen Zeit hatte die disponible Ladung noch den Werth 35. Aus den Zahlenreihen, welche von Bezold mittheilt ²⁾, ergibt sich dagegen, wenn wir wieder die ursprüngliche Ladung jedesmal durch 100 darstellen, daß die disponible Ladung bei den beiden ersten Franklin'schen Tafeln nach 10 Minuten nur noch 3 betrug, bei der dritten sogar schon in 7 Minuten zu 3 herabgesunken war, und bei der vierten in noch nicht voll $3\frac{1}{2}$ Minuten bis zum Werthe 5 abgenommen hatte.

Eine so schnelle Abnahme der disponiblen Ladung nöthigt zu dem Schlusse, daß das Glas, welches von Bezold angewandt hat, ziemlich stark leitet, oder daß aus anderen Ursachen die Isolation mangelhaft war. Hätte er den nach einer Entladung wieder auftretenden Rückstand untersucht, so würde er gefunden haben, daß dieser nur einen sehr

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 59.

2) Diese Ann. Bd. 137, S. 228.

kleinen Theil der vorausgegangenen Abnahme der disponiblen Ladung gebildet hätte. Unter diesen Umständen kann man unmöglich die Abnahme der disponiblen Ladung in der Weise für den Rückstand substituiren, um zu verlangen, daß eine Formel, die nur für diejenige Veränderung aufgestellt ist, welche zur Rückstandbildung Veranlassung giebt, und bei der die durch unvollkommene Isolation verursachten Verluste ausdrücklich ausgeschlossen sind, nun auch gerade das Gesetz, nach dem diese letzteren Verluste stattgefunden haben, richtig darstellen soll.

Auch bei den früher von ihm mit anderen Platten angestellten Versuchen, welche den Einfluß dünner Schichten zeigten, die entweder zwischen Glas und Belegung oder zwischen zwei Glasplatten eingeschaltet wurden, findet man, wenn auch nicht so auffällige, so doch immerhin noch sehr schnelle Abnahmen der disponiblen Ladung, z. B. in dem ersten Versuche ¹⁾, wo zwei Glasplatten als Isolator angewandt waren, in noch nicht voll 2 Minuten (102 Secunden) eine Abnahme von 100 zu 29. Man muß also auch hier entweder beträchtliche Leitung des Glases, oder andere Ursachen zu Elektrizitätsverlusten vermuthen.

Ich muß demnach darauf beharren, daß, da von Bezold nicht die Rückstandbildung, sondern nur die Abnahme der disponiblen Ladung untersucht hat, und da er ferner diese Abnahme so groß gefunden hat, daß der Rückstand nur einen kleinen Theil davon bilden konnte, seine Versuche nicht geeignet sind, über die Richtigkeit der auf die Rückstandbildung bezüglichen Theorien zu entscheiden.

Im Anschlusse an die vorstehende Besprechung möchte ich mir noch eine kurze Bemerkung über einen anderen Aufsatz erlauben.

Im siebenten letztjährigen Hefte dieser Annalen befindet sich ein Aufsatz von Edlund »über die Ursache der von Peltier entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungs Phänomene«. Hierin wird von der von Peltier ent-

1) Diese Ann. Bd. 114, S. 434.

deckten Erscheinung gesprochen, daß ein galvanischer Strom an der Löthstelle zwischen zwei Metallen, z. B. zwischen Wismuth und Antimon, je nach seiner Richtung entweder Erwärmung oder Abkühlung verursacht. Der Verf. sagt darüber ¹⁾: »Es ist an und für sich sehr bemerkenswerth, daß der galvanische Strom unter gewissen Verhältnissen eine Absorption der Wärme hervorbringen kann, da seine gewöhnliche Wirkung eine Production derselben ist. Ich habe deshalb geglaubt, daß eine Angabe der Ursache dieses Verhältnisses von einigem Interesse seyn werde«. Aus dieser Stelle und aus der Art, wie im weiteren Verlaufe des Aufsatzes die Erscheinung mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie erklärt wird, könnte man vielleicht schließen, daß diese Erscheinung bisher unerklärt gewesen und noch nicht vom Gesichtspuncte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachtet worden sey. Ich glaube daher, diesem Aufsatze gegenüber an meine i. J. 1853 erschienene Abhandlung »über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen« ²⁾ erinnern zu dürfen, worin ich den Wärmeverbrauch und die Wärmeerzeugung an den Löthstellen zweier Metalle unter Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie betrachtet und erklärt habe. Ich habe darin unter Andern gesagt ³⁾, daß man die Thermokette mit einer durch Wärme getriebenen Maschine, z. B. einer Dampfmaschine, vergleichen könne, wobei die erwärmte Löthstelle dem geheizten Theile, also dem Dampfkessel, und die kalte Löthstelle dem Condensator entspreche.

Bonn, October 1869.

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 477.

2) Diese Ann. Bd. 90, S. 513 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 175.

3) Diese Ann. Bd. 90, S. 529 und 533 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 189 und 192.

VI. Historische Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Magnus über die Reflexion der Wärme; von H. Knoblauch.

Hrn. Magnus hat in seinem Bericht an die Berliner Academie im Juli 1869, welcher in diesen Annalen Bd. 138, S. 174 bis 176 abgedruckt ist, sich mit der Frage beschäftigt, »wie sich die Körper in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen verhalten, ob ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen.«

Derselbe erwähnt zur Litteratur nur einer Untersuchung der Herren de la Provostaye und Desains vom Jahre 1849, welche die Wärme einer Lampe, nachdem sie durch Glas oder Steinsalz gegangen oder prismatisch zerlegt war, von einigen Metallen reflectiren ließen; übergeht aber, daß die Beantwortung jener Frage den Inhalt einer von mir verfaßten Abhandlung ausmacht, welche Hr. Magnus selbst im Mai 1845 die Güte hatte, der Berliner Academie vorzutragen und welche aus den Monatsberichten in den 65^{ten} Band dieser Annalen S. 581 bis 592 aufgenommen ist, so wie einer, auf eine größere Anzahl von Wärmequellen und mehr als 70 reflectirende Körper sich beziehenden Arbeit, welche einen Theil einer 1846 erschienenen Dissertation: *de calore radiante disquisitiones* p. 54 bis 101 bildet, die ich als ein Zeichen meiner Hochachtung Hrn. Magnus gewidmet hatte, und welche in wörtlicher Uebersetzung, wenn zwar mit abgekürzter Litteratur, in diesen Annalen 1847, jener Theil im Bde. 71, S. 1 bis 68 sich findet. Die auf diese Untersuchungen folgenden Beobachtungsreihen, ebendasselbst 1857, Bd. 101, S. 177 bis 213 und 1860, Bd. 109, S. 595 bis 606 hatten die Absicht, die vorliegende Frage möglichst nach allen Seiten hin zu erschöpfen.

Ohne den besonderen Inhalt dieser mühevollen, Jahre in Anspruch nehmenden Arbeiten hier noch ein Mal durchsprechen zu wollen, in dem Vertrauen, daß derselbe, wenn er es verdient, auch ohne mein Zuthun, weiteren Eingang in die Lehre von der strahlenden Wärme sich verschaffen wird, glaube ich mich darauf beschränken zu dürfen, anzugeben, wo in den bezeichneten und damit eng zusammen hängenden Abhandlungen diejenigen Ergebnisse sich finden, welche Hr. Magnus als die seiner jüngsten Beobachtungen in Anspruch nimmt. Kürze halber will ich auch nur auf das in *diesen Annalen* Enthaltene verweisen, und die Vorarbeiten Anderer aus der, bei jeder einzelnen meiner Abhandlungen nach bestem Wissen mitgetheilten Litteratur als bekannt voraussetzen.

Am Eingange seiner Veröffentlichung bezieht sich Hr. Magnus auf einen, der Academie am 7. Juni 1869 gelieferten Nachweis, daß es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen und man darnach erst jetzt in dem Steinsalz eine derartige Substanz, in andern Körpern solche kennen gelernt habe, welche bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen aussenden.

Ganz abgesehen davon, daß jener Nachweis, auf welchen Hr. Magnus sich beruft, ein mündlicher gewesen seyn muß, indem der publicirte Bericht vom 7. Juni (diese *Annalen* Bd. 138, S. 333) nicht die geringste Andeutung eines solchen, sondern nur eine einfache Versicherung enthält, ist hierauf zu bemerken, daß im 71^{sten} Bande dieser Zeitschrift, S. 59 bis 61 nach genauer Mittheilung der betreffenden Versuche und Messungen ausdrücklich hervorgehoben ist, wie die von gewissen Körpern unter 90° R. ausgesandte Wärme als einfach erscheine, weil sie, dem feinsten Prüfungsmittel gegenüber (Durchstrahlung durch diathermane Platten), sich stets als eine und dieselbe darstelle, sie möge direct von dem mäßig erwärmten Körper kommen oder von den ungleichartigsten Körpern zurückgeworfen ¹⁾ oder durch die verschiedensten diathermanen Substanzen hin-

1) Diese *Annal.* Bd. 65, S. 585, 586; Bd. 71, S. 33 bis 37, 59 bis 63.

durchgegangen ¹⁾ seyn, während Strahlen einer mannigfaltigen Wärmequelle unter diesen Umständen die allergrößten Verschiedenheiten darbieten ²⁾. Eben dieses Mittel hatte auch erkennen lassen, daß die Erwärmung über 90° R., also über eine Temperatur, welche noch sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, ausreiche, um schon bei einem und demselben Körper, z. B. einem erhitzten Metallcylinder, bereits eine Mannigfaltigkeit von Strahlen hervortreten zu lassen, wie dies Bd. 70, S. 222, 223; Bd. 71, S. 35, 36, 60 näher belegt ist. Eine besondere Ermittlung hat sich auch gerade damit beschäftigt, wie weit diese Mannigfaltigkeit bei jenen niederen Temperaturen eine sehr geringe sey und wie sie mit der Steigerung derselben zunähme (Bd. 71, S. 60 bis 67).

Die Beantwortung der Hauptfrage nach dem Verhalten der reflectirenden Körper bezieht Hr. Magnus nur auf die zurückgeworfenen Wärme-Mengen. Vier Körper: Silber und drei diathermane Substanzen: Glas, Steinsalz und Flusspath werden erwähnt und unter ihnen zeigt nur der Flusspath, den vom Steinsalz oder Sylvin ausgesandten Wärmestrahlen gegenüber, ein ungleiches Reflexionsvermögen.

Die in derselben Rücksicht von mir angestellten Versuche haben das Reflexionsvermögen jener großen Zahl verschiedener reflectirender Flächen, gegenüber den Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe, rothglühenden Platins, einer Alkoholflamme und eines dunkelheißen Metallcylinders, ermittelt und an den meisten ergeben, daß sie die verschiedenen Strahlen in ungleicher Menge zurückwerfen. Bei einigen unter ihnen, z. B. beim Carmin und schwarzen Papier, trat dies so eigenthümlich hervor, daß eine förmliche Umkehr in dem Sinne erfolgte, daß Carmin die Strahlen der Argand'schen Lampe besser als schwarzes Papier, dies dagegen die Wärme des heißen Cylinders besser als Carmin reflectirte. Während die ausführliche Mittheilung aller Einzelheiten im Bde. 71, S. 48 bis 53 sich findet, hebt auch der im Jahre 1845 an die Academie erstattete Bericht unter

1) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 60.

2) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 12 bis 21, 24 bis 38, 58 bis 67.

Anderem dieses Verhalten ausdrücklich hervor (Bd. 65, S. 587, 588). Das gesammte Ergebniss schien sich nicht bezeichnender darstellen zu lassen, als: *es könne, mit Ausnahme von Kohle und Metall, von keinem Körper gesagt werden, dass er die Wärme überhaupt besser oder schlechter als ein anderer reflectire, weil sich dießs Verhältniss mit jeder Bestrahlung ändert* (Bd. 71, S. 56).

Charakteristischer aber als bei der Ermittlung der zurückgeworfenen Quantitäten tritt das Verhalten der reflectirenden Körper bei der Untersuchung der *Eigenschaften* hervor, *welche die Wärmestrahlen vor und nach ihrer Zurückwerfung* (z. B. in ihrer Fähigkeit, diathermane Substanzen zu durchdringen) *zu erkennen geben*. Die betreffenden Resultate finden sich: Bd. 65, S. 581 bis 586; Bd. 71, S. 4, 5, 10 bis 45, 58 bis 67; Bd. 101, S. 177 bis 188, 191 bis 195; Bd. 109, S. 595 bis 601.

Erst der *Zusammenhang* beider Erscheinungen: *der Mengen und der Eigenschaften der bei ungleichen Wärmequellen von verschiedenartigen Körpern reflectirten Strahlen* läßt deren Einwirkung auf die strahlende Wärme ganz überblicken und giebt in Verbindung mit der Erwärmung der Körper durch die nicht zurückgeworfenen Strahlen (Bd. 70, S. 231, 232) über den gesammten dabei stattfindenden Vorgang vollen Aufschluß. Er weist direct eine *auswählende Absorption* als eine Thatsache nach, welche beim Licht nur als eine für die Erklärung angenommene Hypothese erscheint (Bd. 65, S. 586 bis 589; Bd. 71, S. 45 bis 54).

Stellte sich in diesen Resultaten bei der *Reflexion* eine neue Uebereinstimmung zwischen den *Wärme- und Lichterscheinungen* dar, wie sie zuerst bei dem directen Vergleich der von verschiedenen Wärme- und Lichtquellen ausgehenden Strahlen, dann bei dem *Durchgange* durch verschiedene diathermane Körper sich ergeben hatte, so lag es auch hier nahe, optisch gleichartige Flächen in ihrem thermischen Verhalten zu untersuchen, und die verschiedenartigsten Gruppierungen der reflectirenden Körper aus diesem Gesichtspuncte in dem Bericht vom Jahre 1845 (Bd. 65, S. 589 bis 592) und in der ausführlicheren Arbeit (Bd. 71, S. 11 bis

68, 70) haben, wie ich meine, diese Frage nach allen Beziehungen betrachtet. Sie haben in Uebereinstimmung mit den darauf folgenden Vergleichen, unter Anderem gezeigt, daß *die meisten gleichfarbigen Körper sich thermisch ungleich verhalten, daß gegenwärtig z. B. kein einziger weißer Körper bekannt ist, welcher auch alle Wärmestrahlen in gleichem Verhältniß zurückwürfe* (Bd. 101, S. 200, 201). — Auch diese von Hrn. Magnus berührte und durch den Schluß seiner Mittheilung dahin beantwortete Frage, daß *»ein Auge, welches die verschiedene Wellenlänge der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ohne daß sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken würde«*, ist somit als eine damals erledigte zu betrachten.

Außer der *verschiedenen Natur der reflectirenden Körper und der auf sie einfallenden Wärmestrahlen* war auch die *Beschaffenheit der Oberfläche* (ungleicher Grad der Rauheit: Bd. 71, S. 24 bis 26; Bd. 101, S. 195 bis 199; bei Metallen auch ein verschiedenartiges Ritzen, parallel, senkrecht zur Reflexionsebene usw.: Bd. 71, S. 25 bis 27; Bd. 101, S. 203 bis 207), so wie der *Neigungswinkel* zwischen Fläche und Wärmestrahlen (Bd. 101, S. 201 bis 212; Bd. 109, S. 601 bis 606) in Betracht gezogen und deren Einfluß auf die Menge wie auf die Eigenschaften der zurückgeworfenen Wärme ermittelt worden.

Dies ist demnach seit geraumer Zeit der Stand der Sache bis zu dem Augenblicke gewesen, da Hr. Magnus diese, möglichst nach allen Seiten hin gerichteten Untersuchungen als nicht geschehen behandelt und die ihnen zu Grunde liegende Frage wie eine neue aufwirft. Fern liegt der Gedanke, ihm das Verdienst schmälern zu wollen, die vom Steinsalz, Sylvin und andern bisher nicht genannten Körpern ausgehende Wärme in ihrer Reflexion von Silber, Glas, Steinsalz und Flußspath untersucht zu haben, oder seine Resultate am Flußspath zu bestreiten, wenn zwar aus den unbeschriebenen¹⁾ Versuchen nicht zu ersehen, auf welche Weise

1) Während der Correctur wird mir bekannt, daß Hr. Magnus nachträglich ausführlicher über seine Versuche in den Abhandlungen der

die reflectirte Wärme von der eigen ausgestrahlten der zurückwerfenden Körper getrennt und der Einfluss der Durchstrahlung bei den diathermanen Reflectoren eliminirt worden ist; aber es widerspricht den Grundsätzen wissenschaftlicher Gerechtigkeit, ältere Untersuchungen zu ignoriren und allgemeine Ergebnisse als neu hinzustellen, welche seit 24 Jahren (ganz abgesehen von den überdies hier obwaltenden besonderen Verhältnissen) in der angesehensten Zeitschrift für Physik bekannt gemacht sind.

VII. *Ueber die Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei der Bildung starrer Verbindungen und der chemischen Verwandtschaft der Bestandtheile;*
von W. Müller in Perleberg.

Zwei Kräfte sind es, die nach unserer Kenntniss bei der chemischen Verbindung zweier Stoffe in Wirksamkeit treten, die anziehende der Massentheilchen, wenn man die chemische Verwandtschaft als eine solche Kraft ansieht, und die abstossende der den Körpern eigenthümlichen Wärme. Nimmt man nun an, wie es das von Kopp verallgemeinerte Neumann'sche Gesetz verlangt, dass in allen starren Verbindungen jedes Element mit der ihm auch vorher im freien Zustande eigenthümlichen Atomwärme constant vorhanden ist, so muss die Raumveränderung bei der Vereinigung mit der Verwandtschaft der Elemente zu- und abnehmen. Nach der Verschiedenheit der Moleküle bei den einzelnen Bestandtheilen erscheint es zwar nicht unwahrscheinlich, dass in verschiedenen Fällen eine verschiedenartige Lagerung erfolgt, auf der anderen Seite liegt es aber auch nahe anzu-

Berliner Academie vom Jahre 1869 berichtet. Die meiner Erwiderung zu Grunde liegende Frage wird jedoch von dieser Mittheilung nicht berührt.

nehmen, daß bei Körpern, die in chemischer und physikalischer Hinsicht einander nahe stehen, die Gruppierung der Moleküle eine ähnliche ist. Bei verschiedenartiger Gruppierung könnte das Resultat der molekularen Anziehung, nach der obigen Ausführung die verhältnißmäßige Raumveränderung bei der Verbindung, verschieden ausfallen, bei ähnlicher Gruppierung wird es der Anziehungskraft entsprechen.

Setzt man also z. B. bei denjenigen starren Chlorverbindungen, denen man eine gleiche rationale Zusammensetzungsformel gegeben hat, die ähnliche Lagerung der Moleküle voraus, so müßte die stärkste Contraction da stattfinden, wo die größte chemische Anziehungskraft beobachtet wird.

In welchem Maasse die Annahme zutrifft, ergibt sich aus der folgenden Tabelle. Dieselbe enthält eine Zusammenstellung derjenigen starren Chlorverbindungen, bei denen das specifische Gewicht der Verbindung wie der Bestandtheile bekannt ist¹⁾. Die Condensation wurde gefunden durch Vergleichung des aus dem specifischen Gewicht der Verbindung gefundenen Aequivalentvolumens mit dem durch Addition der Aequivalentvolumina der Bestandtheile berechneten. Das specifische Gewicht des Chlors ist nur für den flüssigen Zustand bekannt, und es geht also der durch die unbekannte Volumenänderung beim Eintreten in den starren Zustand entstehende Fehler durch die Rechnung, indessen wird das Resultat derselben nicht wesentlich verschieden, wenn man selbst eine im Verhältniß zu der an anderen Körpern beobachteten bedeutende Aenderung annimmt, da der Fehler jede einzelne Rechnung nach derselben Richtung hin ändert. Uebrigens wird dieser Punkt später weiter besprochen werden.

1) Einzelne Zahlen sind aus der Sammlung aller wichtigen Tabellen für Chemiker von R. Hoffmann entnommen; in derselben sind die Beobachter nicht angegeben, und daher sind diejenigen Zahlen, für welche dieselben nicht ermittelt werden konnten, mit einem Fragezeichen versehen.

Verbin- dung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdich- tung
K Cl	K = 0,865 Cl = 1,33 1,945	Gay-Lussac u. Thénard H. Lavy Kopp	39,12 = K 35,46 = Cl 74,58	45,23 = K 26,67 = Cl 38,34	71,90	1 : 1,88
Na Cl	Na = 0,972 2,15	Gay-Lussac u. Thénard Kopp	23 = Na 58,46	23,66 = Na 27,19	50,33	1 : 1,85
Ba Cl	Ba = 4,0 3,86	Clarke Boullay	68,5 = Ba 103,96	17,12 = Ba 26,93	43,79	1 : 1,63
Sr Cl	Sr = 2,54 2,803	? Karsten	43,84 = Sr 79,3	17,26 = Sr 28,29	43,93	1 : 1,55?
Ca Cl	Ca = 1,578 2,214	? Boullay	20 = Ca 55,46	12,67 = Ca 25,05	39,34	1 : 1,57?
Pb Cl	Pb = 11,445 5,68	Berzelius Karsten	103,56 = Pb 139,02	9,05 = Pb 24,48	35,72	1 : 1,46
Ag Cl	Ag = 10,48 5,46	Fahrenheit Karsten	108 = Ag 143,46	10,31 Ag 26,28	36,98	1 : 1,41
Hg Cl	Hg = 13,56 5,42	Karsten Boullay	100 = Hg 135,46	7,37 = Hg 24,99	34,04	1 : 1,36
Fe Cl	Fe = 6,03 2,528	Stahlschmidt Fihol	28 = Fe 63,46	4,81 = Fe 25,10	31,48	1 : 1,26

Kalium und Natrium zeigen bei ihrer Vereinigung mit Chlor also die stärkste Verdichtung, das Volumen des Kaliums allein ist sogar grösser als das des Chlorkaliums, und diese beiden Metalle werden ja allgemein als die mit der größten Anziehungskraft zu Chlor begabten Elemente angesehen, sie entziehen den meisten derselben das Chlor ohne es selbst an andere abzugeben. Vergleicht man überhaupt die vorstehende Tabelle mit den in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl., Bd. 1, S. 135) zusammengestellten Affinitäts-Columnen, so findet man, daß von den 36 hier vorliegenden Fällen 32 mit jenen Columnen übereinstimmen. In vier Fällen: Chloreisen und Chlorblei, Chloreisen und Chlorsilber, Chloreisen und Chlorsilber, Chlorquecksilber und Chlorsilber finden Abweichungen statt. Doch bezeichnet Gmelin selbst die genannten Columnen bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nur als sehr ungefähre.

Da die für das specifische Gewicht angeführten Zahlen durch Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen sind, so kann sich die aus der Verdichtung sich ergebende Anziehungskraft zunächst nur auf gewöhnliche Temperatur beziehen. Bei der Vergleichung der obigen mit anderen Tabellen ist dieser Umstand ebenso zu beachten als der, daß häufig Beobachtungen zu Grunde gelegt sind, die auf nassem Wege angestellt wurden, und bei denen die Anziehung der verschiedenen Körper zum Wasser mit in Betracht kommt.

In den von Gmelin angeführten Columnen stehen Quecksilber und Silber nahe zusammen, das Quecksilber vor dem Silber, nach der oben aufgestellten Tabelle folgt das Quecksilber auf das Silber und die bestimmenden Zahlen 1,40 und 1,36 weichen nur wenig von einander ab, so daß diese Resultate gar nicht so sehr verschieden sind.

Auf den Unterschied in den Zahlen für Chlorcalcium und Chlorstrontium 1,55 und 1,57 darf bei der Schwierigkeit der Reindarstellung von Strontium und Calcium und in Folge davon der Bestimmung des specifischen Gewichts derselben wohl gar kein Gewicht gelegt werden.

Vergleichungen des berechneten Volumens mit dem gefundenen für zusammengesetzte Körper sind mehrfach ausgeführt worden; aber in keiner dieser Arbeiten habe ich den Gedanken ausgesprochen gefunden, daß die Contraction mit der chemischen Verwandtschaft ab- und zunehme. Filhol (*Ann. d. chim. et phys.*, t. III, p. 21 (1847)) giebt an, daß bei chemisch ähnlichen Körpern die Verdichtung gleich stark ist und sieht darin ein Mittel das specifische Gewicht des einen zu berechnen, wenn das des anderen bekannt ist, jene Relation zwischen Verdichtung und chemischer Anziehungskraft erwähnt er nicht.

Berechnet man für die Bromverbindungen ganz in derselben Weise die Verdichtungen, indem man das specifische Gewicht des flüssigen Broms zu Grunde legt, so ergeben sich folgende Resultate:

Verbin- dung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdich- tung
K Br	Br = 2,98 2,415	Löwig Karsten	Br = 80 119,12	Br = 26,88 49,33	72,11	1 : 1,46
Na Br	3,079	?	108	33,45	50,54	1,51?
Ba Br	4,23	?	148,5	32,74	44,00	1,34?
Pb Br	6,63	Karsten	183,56	27,69	35,98	1,29
Ag Br	6,35	Karsten	188	29,61	37,11	1,25
Hg Br	5,92	Karsten	180	30,41	34,25	1,13

Die stärkste Contraction zeigt sich wiederum bei den Alkalimetallen, denen allgemein die größte Anziehungskraft dem Brom gegenüber zugeschrieben wird. Für Quecksilber und Silber ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie oben bei den Chlorverbindungen.

Stellt man die Jodverbindungen zusammen und vergleicht die Verdichtungen, so findet man abwärts eine Bestätigung des ausgesprochenen Gesetzes, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Verbindung	Spezifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K J	J = 4,948 3,091	Gay-Lussac Boulay	J = 126,88 166,00	J = 25,54 53,70	70,87	1 : 1,32
Na J	3,45	Filhol	149,88	43,45	49,30	1,11
Ba J	4,917	Filhol	195,88	39,74	42,76	1,08
Pb J	6,11	Boulay	230,44	37,71	34,69	0,92
Hg J	6,33	Boulay	226,38	35,89	33,01	0,92
Ag J	5,61	Boulay	234,88	41,87	35,95	0,86

Man findet hier bei einigen Verbindungen statt einer Verdichtung eine Ausdehnung, die Ausdehnung ist verschieden, für Blei geringer als für Silber entsprechend der grösseren Verdichtung der Chlor- und Bromverbindung des Bleis. Für Quecksilber und Silber ergibt sich ein anderes Resultat.

Obgleich bei vielen Jodverbindungen die gefundene specifische Wärme grösser ist als die berechnete, so hat man diese Abweichungen doch nicht zur Ausschliessung der genannten Verbindungen von dem allgemeinen Gesetze für ausreichend erachtet. Hält man das fest, so ist die angeführte Ausdehnung bei der Bildung der Jodverbindungen wohl schwer zu erklären, man sieht nicht ein, wodurch eine neue Lagerung der Moleküle entsteht, bei der das Resultat der Anziehung ein geringeres ist.

Nimmt man bei den verschiedenen Verbindungen des Jods eine ähnlich für die Ausdehnung einwirkende Ursache an, so muss der Grad der Ausdehnung ein Maass für die chemische Anziehungskraft seyn, wie es die obige Zusammenstellung angiebt.

Bei der grossen Aehnlichkeit der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods ist eine ähnliche Lagerung der Moleküle bei denselben von vorn herein wahrscheinlich, und so liegt es nahe eine Vergleichung über die Verdichtung der sich entsprechenden Verbindungen anzustellen. Ein Hinderniss stellt sich der Vergleichung entgegen in der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, bei welchem das specifische Gewicht und dadurch das Aequivalentvolumen der drei Elemente bestimmt wurde. Nach den Bestimmungen von Pierre und Regnault erleidet indessen das Brom beim Erstarren eine solche Contraction, dass sein Aequivalentvolumen dem des Jods fast genau gleich kommt. In der folgenden Zusammenstellung ist nun für Chlor eine ähnliche Contraction beim Erstarren angenommen, so dass dem Chlor, Brom und Jod im starren Zustande dasselbe Aequivalentvolumen, das des Jods = 25,54, zugeschrieben ist, eine Annahme, die nicht nur durch das chemische Verhalten, sondern auch durch die Isomorphie der entsprechenden Ver-

bindungen gestützt wird. Das Aequivalentvolumen erleidet übrigens gegen das oben zu Grunde gelegte keine grofse Veränderung, und es ergibt sich ausserdem, dafs diese Aenderung auf die vorliegenden Betrachtungen zunächst keinen wesentlichen Einfluss übt, indem die durch die Contraction bestimmte Reihenfolge nicht geändert wird.

Bei den Zahlen für die Verdichtung der Chlor- und Bromverbindungen sind die auf den flüssigen Zustand dieser Elemente sich beziehenden Zahlen in Klammern beigefügt.

Verbindung	Verdichtung
{ K Cl	1 : 1,85 (1,88)
{ K Br	1,44 (1,46)
{ K J	1,32
{ Na Cl	1,81 (1,85)
{ Na Br	1,47 (1,51)? ¹⁾
{ Na J	1,11
{ Ba Cl	1,59 (1,63)
{ Ba Br	1,31 (1,34)?
{ Ba J	1,08
{ Sr Cl	1,52 (1,55)?
{ Ca Cl	1,53 (1,57)?
{ Pb Cl	1,42 (1,46)
{ Pb Br	1,25 (1,29)
{ Pb J	0,92
{ Ag Cl	1,37 (1,41)
{ Ag Br	1,21 (1,25)
{ Ag J	0,86
{ Hg Cl	1,32 (1,36)
{ Hg Br	1,09 (1,13)
{ Hg J	0,92
{ Hg ₂ Cl	1,23 (1,26)
{ Hg ₂ Br	1,05 (1,09)
{ Hg ₂ J	0,96
{ Fe Cl	1,21 (1,26)
{ Cu ₂ Cl	1,22 (1,25)
{ Cu ₂ J	0,76?

1) Die Fragezeichen sind aus demselben Grunde gesetzt wie oben.

brom und Jod so bestimmt gefunden
her möglich gewesen ist. In allen
Fällen, ohne auch eine Ausnahme, e
Reihenfolge aus dem Grade der Con
einstimmung ist eine neue und die
die ausgesprochene Hypothese.

Man könnte vermuthen, daß für
das Verhältniß der Anziehungskraft
für die Condensation der Verbindu
und Jod dasselbe wäre; aber bei d
ist eine solche Proportionalität nicht

Die Zahl der starren Verbindung
Berechnung der Verdichtung nöthiger
ist nicht groß. Außer den angeführte
Schwefelverbindungen in Betracht zu
folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Specificches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K S	2,07 = S 2,180	Marchand und Scheerer Filloh	16 = S 55,12	7,73 = S 25,88	52,96	1 : 2,05
Na S	2,471	Filloh	39	15,78	31,39	1,99
Ni S	8,975 = Ni 5,65	Rammelsberg Rammelsberg	29 = Ni 45	3,23 = Ni 7,95	10,96	1,38
Fe S Fe S ₂	4,4 5,0 Schwefelkies	?	44 60	10 12	12,54 20,27	1,25? 1,69
Mn S	6,85 = Mn 4,025 Manganblende	Bergmann	27,6 = Mn 43,6	4,03 = Mn 10,3	11,76	1,14
Cu ₂ S Cu S	5,977 4,16	Karsten Karsten	79,44 47,72	13,12 11,47	14,83 11,28	1,13 0,98
Sb S ₃	6,715 = Sb 4,626	Marchand und Scheerer Breithaupt	120,3 168,3	17,92 = Sb 36,38	41,11	1,13

Verbindung	Specificisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung, g
Pb S	7,505	Karsten	119,56	15,93	16,78	1 : 1,06
Zn S	6,915 = Zn 4,07 (3,924) Blende	Karsten	32,5 = Zn 48,5	4,7 = Zn 11,92	12,43	1,05
Hg S	8,06	Karsten	116	14,39	15,01	1,05
Sn S	7,29 = Sn	Karsten	58 = Sn	7,96 = Sn		
Sn S ₂	5,267 4,6	Boullay Karsten	74 90	15,27 19,57	15,69 23,42	1,03 1,19
Ag S	6,85	Karsten	124	17,71	18,04	1,02
As S ₂	5,76 = As	Lavoisier	75 = As	12,59 = As		
As S ₂	3,48 3,544	Mohs Karsten	123 107	35,35 30,19	35,78 28,05	1,01 0,93
Cd S	8,60 = Cd 4,9	Stromeyer Breithaupt	56 = Cd 72	6,51 = Cd 14,70	14,24	0,97
Pt S	21,16 = Pt 8,847	Wollaston Böttger	98,5 = Pt 114,5	4,65 = Pt 12,94	12,38	0,96

Im Allgemeinen stimmen die aus dieser Tabelle zu machenden Folgerungen mit der Erfahrung ¹⁾ überein, nur dem Zink schreibt man wohl eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel zu. Auffällig könnte auch die starke Condensation von Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn im Vergleich zu Einfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefelzinn erscheinen, während doch die beiden ersteren beim Erhitzen zersetzt werden, die letzteren nicht, indessen ist einmal die Gruppierung der Moleküle bei diesen Körpern eine verschiedenartige, und sie sind nach den früheren Ausführungen nicht nothwendig mit den anderen zusammenzustellen, und auf der anderen Seite ist zu bedenken, dass die berechnete Verdichtung, wie schon früher hervorgehoben ist, die Anziehung bei gewöhnlicher Temperatur angiebt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen sich aber Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn in der That als die festeren Verbindungen, sie werden ungleich schwerer durch Säuren zersetzt.

Eine Vergleichung der Schwefelverbindungen und der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods anzustellen dürfte nicht statthaft seyn, da die Atomwärme des Schwefels wesentlich geringer ist als die von Chlor, Brom und Jod unter denselben Verhältnissen. Vielleicht ist in Folge dieser geringeren specifischen Wärme die Condensation beim Schwefel verhältnissmässig stärker. So finden wir für Schwefel die grössere Verdichtung und doch erscheint die Affinität zwischen Chlor und Kalium grösser als zwischen Schwefel und Kalium, wenn auch ein bestimmtes Urtheil darüber nicht abgegeben werden kann.

Wenn man, gestützt auf die angeführten Thatsachen, das Gesetz verallgemeinert, so lässt es sich folgendermaassen aussprechen:

Von zwei ähnlich constituirten starren Körpern hält derjenige die Bestandtheile inniger gebunden, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand.

1) Die von Bergmann auf trockenem Wege durch Erhitzen gewonnenen Resultate weichen nur für Nickel, das nach demselben auf Silber folgt, wesentlich ab.

Die unveränderte Atomwärme ist dabei unerläßliche Voraussetzung. Sind nun z. B. drei Elemente gegeben, und kennt man das specifische Gewicht derselben für sich und in Verbindung, so läßt sich, wenn nicht alle drei in Verbindung treten, vorausbestimmen, welche beiden sich vereinigen werden.

Nimmt man den Grad der Verdichtung der chemischen Verwandtschaft proportional, so könnte man Zahlen für das Verhältniß der Anziehungskraft bei den einzelnen Verbindungen gewinnen. Legt man das für Chlor im starren Zustande angenommene Aequivalentvolumen zu Grunde und setzt die Anziehungskraft zwischen Chlor und Kalium = 100, so würden sich für die übrigen Elemente folgende Zahlen ergeben:

K	=	100
Na	=	98
Ba	=	87
Pb	=	77
Ag	=	74
Hg	=	71 (Hg Cl).

Eine Vorstellung von dieser verschiedenen Contraction könnte man sich in folgender Weise bilden. Denkt man sich die kleinsten Theilchen der Elemente mit ihren Wärmesphären als Kugeln von verschiedener Größe, so könnte man den Fall annehmen, daß die Kugeln des einen Elements so klein wären, daß sie nur die Zwischenräume zwischen den anderen ausfüllten, es wäre dann das Volumen des einen Elementes bei der Vereinigung verschwunden, ja sogar könnte bei der größeren Nähe der Massentheilchen noch eine weitere Verdichtung eintreten. Wären hingegen die Kugeln für beide Elemente gleich, so könnte keine Contraction stattfinden. Von der Verschiedenheit der Kugeln würde also die Verschiedenheit der Verdichtung abhängig seyn.

Ob das Gesetz auch für flüssige Körper, bei denen die gemachte Voraussetzung zutrifft, Gültigkeit habe, war wegen mangelnder Data nicht zu ermitteln, doch zeigte sich z. B.

bei zwei ganz complicirten Verbindungen, Butylbromür und Butyljodür, für erstere eine stärkere Zusammenziehung.

Da die Volumenänderungen für sich verbindende Gase sehr genau bestimmt sind, so würde die Gültigkeit des ausgesprochenen Gesetzes für diese Körper sich leicht ermitteln lassen; aber eine Vergleichung der Atomwärme der unbundenen und der in Verbindung getretenen Gase zeigt, daß die Atomwärme bei der Vereinigung vielfach wesentlich und in ganz verschiedenem Grade geändert wird. Die Unveränderlichkeit oder doch wenigstens gleichmäßige Aenderung der Atomwärme ist aber nothwendige Voraussetzung, und so kann das angegebene Princip auf gasförmige Körper nicht angewandt werden.

VIII. *Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege; von G. Rose.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, Juni 1869).

Man hat in der neuern Zeit Kieselsäure mehrfach in krystallisirter Form, wenn auch stets nur in sehr kleinen mikroskopischen Krystallen dargestellt, doch gelang dies stets nur auf nassem, nie auf trockenem Wege. So stellte Senarmont¹⁾ sie dadurch dar, daß er eine Auflösung von Kieselsäure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einer verschlossenen Glasröhre einer Hitze von 200 bis 300° aussetzte, worauf sich die Kieselsäure als sandiges Pulver abschied, das unter dem Mikroskop betrachtet aus lauter durchsichtigen deutlich erkennbaren Krystallen in der Form des Quarzes bestand. Daubrée, nachdem er früher schon Quarz in undeutlich krystallinischem Zustande durch Zersetzung von Ghlor- oder Fluorkieselgas durch Wasserdämpfe in einer glühenden Porcellanröhre dargestellt hatte, erhielt

1) *Ann. de chim. et de phys.* 1851, Bd. 32, S. 142.

später noch etwas größere, bis 2 Millimeter lange Krystalle auch in der Form des Quarzes, als er gewöhnliches Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte¹⁾. Wenn man den Quarz für sich allein bei hoher Hitze schmelzt, so bildet er beim Erkalten ein Glas. Da aber krystallisirte Kieselsäure wie Quarz als Gemengtheil von Gebirgsarten vorkommt, die wie Trachyt, Granit, Quarzporphyr in Lavaströmen, oder, in Spalten anderer Gesteine eingedrungen, als Gesteinsgänge vorkommen, also früher flüssig gewesen seyn müssen, so sollte man voraussetzen können, daß der Quarz sich auch durch Schmelzung, oder auf trockenem Wege bilden könne. Ich hatte deshalb in dieser Hinsicht schon früher Versuche angestellt und beschrieben²⁾, die es wahrscheinlich machten, daß sich Quarz oder wenigstens eine krystallisirte Kieselsäure auf trockenem Wege bilden könne. Ich zeigte, daß die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sey, da sie sich in Kalilauge nicht auflöst; aber sie scheidet sich hierbei in so kleinen, zusammengehäuften Krystallen aus, daß ich über ihre Form auch bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop nichts ausmachen konnte. Auch selbst bei Schmelzungen größerer Mengen im Platintiegel über der Gasflamme waren die Resultate nicht anders, und als ich ein Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz mit Adular, beide gepulvert und wohl gemengt im Platintiegel, dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, zersetzte bei der großen Hitze des Porcellanofens das Platin des Tiegels das Phosphorsalz, der ganze Tiegel floss zu einem ganz krystallinischen Phosphorplatinregulus im Innern der übrigen verschlackten Masse zusammen; der Versuch gelang nicht.

Ich mußte diese Versuche unterbrechen, und habe sie später wieder aufgenommen, ohne im Stande zu sein, sie jetzt ganz zu Ende zu führen, was ich mir für eine spätere Zeit vorbehalte. Sie haben indessen jetzt schon zu einem

1) *Comptes rendus* von 1857, Bd. 45, S. 792.

2) Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 140.

Resultate geführt, das ich nicht unterlassen wollte, der Akademie vorzulegen. Ich habe die Schmelzversuche im Feuer des Porcellanofens der hiesigen Königl. Porcellanmanufactur fortgesetzt, was mir wie früher durch die große Bereitwilligkeit sowohl des Directors der Manufactur, des Hrn. Geh. Rathes Möller, als auch der Arkanisten, der HHrn. Dr. Elsner und Herzog möglich war. Zuerst wurde wieder Phosphorsalz mit Adular geschmolzt; wie früher drei Raumtheile des geschmolzenen und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, doch geschah diesmal die Schmelzung in einem Tiegel von Biscuit. Die Masse war gut geschmolzen; sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen, und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweissen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man sehen, daß er aus lauter einzelnen oder mit andern verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmässig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Dünnhheit der Krystalle sieht man bei denen die mit der Hauptfläche der Tafel horizontal liegen, kein Ringsystem und im Innern desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nicols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr specifisches Gewicht wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem erstern Versuche wurden 3,1004 Grammen, zu dem letztern zufällig eine fast gleiche Menge 3,1028 Gr. genommen. Ich halte das letztere Resultat für das genauere.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt¹⁾, und auch später von Sandberger in

1) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1868, S. 201 und Pogendorff's Ann. von 1868, Bd. 135, S. 437.

den Trachyten vom Mont Dore und vom Siebengebirge aufgefunden ist. vom Rath giebt das specifische Gewicht des natürlichen Tridymits nach drei Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die ich gefunden, fast übereinstimmend.

Der von mir dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Natron nicht völlig unlöslich, wie dies ja auch selbst der Quarz nach den Versuchen meines Bruders nicht ist¹⁾; aber sie ist doch nur sehr schwer auflöslich. Ich habe den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achalmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, ohne daß ich sah, daß sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlensaure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag; das entstandene Chlornatrium aber zur Trockniß abgedampft, ließ bei der Wiederauflösung in Wasser, einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angiebt, daß der natürliche Tridymit in kohlensaurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlensauren Natron gekocht, was um so wahrscheinlicher ist, da der natürliche Tridymit bis jetzt nur in sehr geringer Menge vorgekommen ist; diese geringe Menge kann recht gut von dem kohlensauren Natron aufgelöst seyn, und der Tridymit auf diese Weise auflöslicher erscheinen, als er in der That ist.

Ich habe nun statt des Adulars pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und ich der Güte des Hrn. Rammelsberg verdanke. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmolzen und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuitiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wie-

1) Vergl. Pogg. Ann. von 1859, Bd. 108, S. 17.

der die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heißem Wasser getrennt wurden. Das erhaltene Pulver unter dem Mikroskop betrachtet, bestand aus noch größeren sechsseitigen Tafeln wie früher, die auch häufig regelmässig baumförmig oder auf eine Weise gruppirt waren, die vielleicht der, die bei den natürlichen Krystallen vorkommt, und worauf sich der dieser Kieselsäure von vom Rath gegebene Name bezieht, entspricht, was noch weiter zu untersuchen ist.

Ich habe nun noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlensaures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlensauren Natron im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, wie ich fand, immer nur ein ganz klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure 8,4580 Grammen auf 2,9164 kohlensauren Natrons genommen. Ich erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine etwas graulichweiße schwach durchscheinende Kugeln porphyrartig eingemengt waren; sie hingen größtentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt, und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; ich habe daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit, und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Ich fand so das specifische Gewicht der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391. Man kann hiernach wohl annehmen, daß die Kugeln Tridymit sind, und daß das hohe specifische Gewicht nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da ich schon früher gesehen hatte, daß Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, so habe ich auch diesen als

Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finnland wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porcellanofen geschmolzen. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit grossen mit bloßen Augen deutlich erkennbaren tafelartigen Krystallen, die sich gruppenweise radial verbunden hatten, wie es schien ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Grösse, ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können ¹⁾). Dessen ungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln, daß die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im erstern Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatases ausscheiden ²⁾), so schien es mir nöthig auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porcellanofens auszusetzen. Ich schmelzte daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grammen mit 8,2867 Gr. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas ³⁾). Dasselbe wurde daher wieder fein

1) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit; doch ist zu bemerken, daß der im Porcellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heißer Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

2) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 130 und S. 450.

3) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen

zerrieben, und mit 5,0200 Grammen neuer Kieselsäure gemengt, so daß also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmolzt wurden. Es entstand nun ein Glas, das voller kleiner Blasen ist, und deshalb etwas opalisirt; auf ihm hatte sich zum Theil eine dünne schneeweiße Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus faserigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Rändern der Streifen senkrecht stehen. Der äußere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die innern liegen unregelmäßig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind hier nicht einzeln zu sehen, das was dem bloßen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppierung von Krystallen; aber diese Gruppierung und das was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so daß auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht bloß durch Ausscheidung aus einem Flussmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen sowohl der amorphen wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Diefß geht schon aus den Versuchen meines Bruders bestimmt hervor. Mein Bruder hatte 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß der Quarz durch bloßes starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gew. bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergrößere¹⁾. Fein gepulverter

4 Theile zerriebenen Boraxglases mit 1 Theil Thonerde^{*)}, worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes ausschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Fluß gekommen.

^{*)} Vgl. *Annales de chimie et de physique* 1851, Bd. 33, S. 63.

1) Vergl. H. Rose über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure in diesen Ann. von 1859, Bd. 108, S. 1.

Bergkrystall mit einem specifischen Gewichte 2,651 dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs; sein spec. Gew. war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken ¹⁾). Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird, mit dem specifischen Gewichte 2,2, erhielt durch das Brennen im Porcellanofen das höhere spec. Gew. 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselgas vermittelt Wasser dargestellt, mit dem spec. Gew. 2,2 erhielt durch anhaltendes Weifsglühen ein spec. Gew. 2,301 und dann weiter dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt das spec. Gew. 2,291 ²⁾). Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwassersäure und Wasser gereinigt, von dem spec. Gew. 2,2, im Feuer des Porcellanofens das spec. Gew. 2,303 ³⁾). Da damals der Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes Kenntnifs hatte, so schlofs mein Bruder aus seinen Versuchen, dafs durch blofs starkes Glühen im Porcellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gew. der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porcellanofen geglühte amorphe Kieselsäure nicht mehr amorph, und der geglühte Quarz noch krystallinisch, da beide, eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen als der verdunkelte Grund, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das specifische Gewicht ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, dafs alle diese Substanzen in der Hitze des Porcellanofens in diesen Zustand übergegangen sind ⁴⁾).

1) Diese. Ann. Bd. 108, S. 7.

2) A. a. O. S. 16.

3) A. a. O. S. 14.

4) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr

Mein Bruder hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz des Granits im Feuer des Porcellanofens erleidet. Ich hatte schon vor langer Zeit den Granitit von Warmbrunn¹⁾ im Porcellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen, und diese theils in einem Platin-, theils Kohlen- oder Biscuittigel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granitites zu einem graulichschwarzen blasigen Glas geschmolzen; der Quarz war, in seiner Form erhalten, und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweiss und feinkörnig geworden, von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. Mein Bruder hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein specifisches Gewicht bestimmt; er fand es in Stücken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz hielt mein Bruder für amorphe Kieselsäure; das hohe specifische Gewicht zeigt, daß es Tridymit sey. Ich habe von dem im Porcellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porcellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen²⁾, der im

spec. Gew. nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, wurde weiss und mürbe, so daß er sich leicht im Mörser zerreiben liess, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken^{*)} und beim Hyalith von Walsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16 bis 2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Theile Wasser) stieg das spec. Gew. nur auf 2,20.^{**)} Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porosität, ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

^{*)} A. a. O. S. 8.

^{**)} A. a. O. S. 21.

- 1) Er ist durch die Abwesenheit des weissen Glimmers ausgezeichnet, und enthält nur schwarzen Glimmer.
- 2) Der vorzugsweise weissen Glimmer enthielt, und den ich der freundlichen Theilnahme des Hrn. Dr. Elsner verdanke.

Feuer des Porcellanofens dieselben Veränderungen erlitten hatte, nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesenheit des schwarzen Glimmers im Granit, nur lichte graulich-weiß geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Granits und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun eckig-körnig, und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits von Annaberg liegen aber andere kleine nadelförmige wasserhelle Krystalle theils einzeln zerstreut, theils sich um die Blasen des Glases radial, zum Theil auch tangential verbreitend, ohne aber in dieselben hineinzuragen. Sie gleichen ganz den nadelförmigen Krystallen, die in der Lava von Aphroessa bei Santorin in großer Menge eingewachsen sind und sich in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop zeigen ¹⁾, und von Zirkel auch noch in vielen andern eruptiven Gesteinen beobachtet sind. Man kann selten die Endigung der durchsichtigen Krystalle deutlich erkennen, doch sieht man zuweilen hier eine Zuschärfung, und die Krystalle erscheinen so als langgezogene Sechsecke. Da die sechsseitigen Tafeln von bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisenglanz und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewachsen vorkommen, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen ²⁾, so konnte es wohl seyn, daß dies auch hier der Fall wäre, und die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg wie in der Obsidian oder Pechsteinlava von Aphroessa Tridymit sind. Es wären diese dann der Theil des Quarzes, der von dem Glase der Silicate aufgelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige unaufgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form in Tridymit umgeändert ist.

Um zu bewirken, daß der sämtliche Quarz sich auflöse, habe ich den Granit von Warmbrunn zu einem ganz feinen Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuittiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Ich erhielt nun ein schwar-

1) Vergl. die Beschreibung und Zeichnung dieser Krystalle von Zirkel in Leonhard's und Geinitz Jahrbuch von 1866, S. 769.

2) Vergl. die Monatsberichte d. Berl. Akad. von 1869, S. 345 u. 353.

zes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war, und die größte Aehnlichkeit mit Obsidian hatte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neuern Zeit ist. Der Quarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg wie auch andere Ausscheidungen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg habe ich die Versuche nicht wiederholt. Wenn nun auch die ausgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle seyn sollten, so wäre es doch nicht unmöglich, daß sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden, denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meissen, dem Perlstein von Tokey und zuweilen auch in Obsidian. In dem Berliner mineralogischen Museum befindet sich ein solcher von Humboldt gesammelter Obsidian von Zimapan in Mexico, in dem Krystalle von glasigem Feldspath, Oligoklas und Quarz, und letzterer in deutlichen Hexagondodecaëdern und in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen sind, und ein anderer Obsidian, angeblich aus Telkobanya in Ungarn, mit fast zollgroßen deutlich fasrigen Sphärolithkugeln ganz erfüllt, der kleine Drusen von deutlichen durchsichtigen Quarzkrystallen enthält.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur wenn er gepulvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Große durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. Mein Bruder hatte einen wasserhellen Bergkrystall dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt ¹⁾; Form, Durchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 und nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrge-

1) A. a. O. S. 6.

nommen werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, die er erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben Druse, die nach unten zu, wo sie aufgesessen hatten, nur durchscheinend waren, hatten auch am obern Ende nur einzelne Sprünge erhalten, am untern Ende waren sie undurchsichtiger, weiß und sprüngiger geworden, so daß sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln ließen; sie waren hier auch schon etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, was das spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbröckelten Stücke fein zerrieben waren, nur zu 2,613 gefunden wurde. Mein Bruder erklärt dies Verhalten durch die vielen Sprünge, die bei den aufgewachsenen Krystallen am untern Ende vorkommen, und die Ursache ihrer Undurchsichtigkeit an diesen Theilen wären, indem sie die Einwirkung der Hitze erleichterten, welche durch das Pulvern des Krystalls noch vermehrt würde. Es ist indessen merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Quarzes sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Quarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über eine Gasflamme $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, wird ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf Chalcedon aufsitzen, in den Höhlungen der Mandelsteine von Island vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweiß, der erstere durch und durch, der letztere nur auf der Oberfläche und im Innern milchweiß. Ein großer klarer Bergkrystall mit noch etwas ansitzender Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Schlesien, erlitt im Porcellanofen nur die Veränderungen, wie sie mein Bruder beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück von einem größern Krystall aus der Schweiz blieb ganz durchsichtig, und erhielt nur unbedeutende Sprünge, während ein Bruchstück eines großen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst wie er auf stängligem Quarz aufgewachsen in Wiesenbad bei Annaberg in Sachsen vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einer dicken Lage von Chalcedon aus Island durch und durch schneeweiß, rissig, und in Tridymit umgewandelt

werden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, daß sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit bloßen Augen zu erkennen sind. Auch im Innern sind außer den größern, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weiße Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch seyn mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, daß dies sämtlich Zwilling-Krystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Innern entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Dies Schneeweißwerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, daß man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trockenem Wege bis jetzt nur bei den beiden letztern gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch bloße Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Flussmittel bei seiner Erkaltung. Ob nun der Quarz, der specifisch schwerste, bei noch geringerer Temperatur oder durch viel langsamere Erkaltung eines Flussmittels sich darstellen läßt, muß weiteren Versuchen

vorbehalten bleiben. Aber anzunehmen, daß weil er bisher auf trockenem Wege nicht dargestellt ist, er sich auf diese Weise nicht darstellen lasse, wäre doch ein übereilter Schluss.

Nachtrag.

Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Der Tridymit scheint häufiger in der Natur verbreitet zu seyn, als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden kann. Er findet sich nicht bloß in vulkanischen Gebirgsarten, sondern auch in Mineralien, die auf nassem Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt: so der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gängen in verwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacholong), der in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt aus Island, Hüttenberg in Kärnthen, Kaschau in Ungarn und ferner der Opal von Zimapan in Mexico. An den ersteren Fundorten erscheint er in ründlichen tafelartigen Krystallen, an dem letzteren in kleinen sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl oder mit Opalmasse ausgefüllt zu seyn scheinen. Der Opal verliert durch diese Einmengung mehr oder weniger von seiner Durchsichtigkeit, der von Mexico ist ganz schneeweiß und nur an den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz durchsichtige wasserhelle Stellen, die frei von eingemengten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schneeweissen scharf abschneiden. Bei der Auflösung des Opals in Kalihydrat bleiben die eingemengten Krystalle zurück. Einen solchen Rückstand von Kieselsäure bei der Behandlung des Opals mit Kalilauge haben schon Fuchs, Rammeisberg¹⁾ und andere gefunden und man hat daraus geschlossen, daß dem Opale Quarz beigemengt sey; die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, daß dieser Rückstand Tridymit sey.

1) Vergl. Pogg. Ann. 1861, Bd. 112, S. 183 und 190.

IX. Ueber den Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach; von Victor von Lang.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. LIX, 1869.)

Das Meteoreisen von Breitenbach in Böhmen rührt offenbar von demselben Fall her, wie die Eisenmassen, die bei den benachbarten Orten Steinbach und Rittersgrün in Sachsen gefunden wurden; diese Meteoreisen zeigen angeschliffen genau dieselbe Structur. Sie bestehen nämlich aus einem Gefüge aus Eisen, dessen Höhlungen durch ein grünes Mineral ausgefüllt sind, daher sie auch von G. Rose in die Abtheilung der Pallasite gestellt werden. Die Hauptmasse des Meteoreisens von Breitenbach befindet sich in dem britischen Museum zu London, und wurde daselbst von meinem Freunde, Prof. N. S. Maskelyne, einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen. Derselbe erhielt für das erwähnte grüne Mineral, das ein specifisches Gewicht von 3,198 und eine Härte von 6 besitzt, genau die Zusammensetzung eines Enstatits von der Formel $(\frac{1}{3}\text{Mg } \frac{1}{3}\text{Fe})\text{O}, \text{SiO}_2$.

Außer diesem Minerale fand aber Maskelyne noch ein zweites weißes Mineral, allerdings nur in geringer Menge, welches nahezu reine Kieselsäure ist, wahrscheinlich in der Form von Tridymit. Nachdem nun Prof. Maskelyne diese höchst interessanten Ergebnisse der Royal Society unlängst mitgetheilt hat, will ich auch die Resultate der krystallographischen Untersuchung jenes grünen Minerals veröffentlichen. Man wird daraus ersehen, daß auch die krystallographischen und optischen Eigenschaften mit denen des Enstatits stimmen, wenigstens so weit letztere an dem mangelhaften irdischen Materiale von Descloizeaux ermittelt werden konnten.

Die krystallographische Untersuchung war jedoch sehr schwierig; es lassen sich nämlich keine größeren Krystalle aus dem Meteoriten herausbringen. Zerschlägt man ein Stück desselben, oder giebt es in schwache Säure, welche

das Eisen auflöst, so erhält man immer sehr kleine Partikelchen, welche stets nur Fragmente eines größeren Krystalles sind. Es war daher, obwohl diese Krystalltheilchen mitunter sehr schöne Flächen zeigen, doch die krystallographische Deutung derselben sehr schwer, um so mehr, als diese Krystalle einen großen Flächenreichthum besitzen. Nachdem aber einmal das Krystallsystem und die vorherrschenden Flächen erkannt waren, war die Deutung neuer Krystallstückchen sehr erleichtert. Trotzdem konnte ich in ein paar Fällen die Orientirung des gemessenen Fragmentes nicht auflinden.

Eine weitere Schwierigkeit ist ferner, daß an manchen Krystallen, meist nur als schmale Abstumpfungen der Kanten, kleine Flächen vorkommen, die sehr hohe und darum unwahrscheinliche Werthe für ihre Indices geben. Es scheinen dies in den meisten Fällen keine eigenthümlichen Flächen zu seyn, sondern nur die Abdrücke von Flächen benachbarter Krystalle, da diese Krystalle dicht nebeneinander lagernd die Hohlräume des Eisens stetig ausfüllen. Solche Flächen wurden nicht weiter berücksichtigt, wenn auch hiedurch der nachfolgenden Aufzählung beobachteter Flächen ein paar Fälle verloren gegangen seyn mögen. Aus den Messungen ergaben sich nun folgende Daten:

Krystallsystem: rhombisch.

Elemente $a : b : c = 0,87568 : 0,84960 : 1$.

Beobachtete Flächen 100, 010, 001, 011, 054, 302, 101, 102, 103, 104, 410, 520, 210, 530, 110, 120, 250, 130, 111, 121, 112, 122, 212, 133, 232, 124, 144, 324, 344, 524.

Die sphärische Projection (Fig. 1 Taf. II) giebt eine Uebersicht über die wichtigsten Zonenverhältnisse dieser Flächen. Die nachfolgende Tabelle enthält die Winkel, welche diese Flächen mit den drei Axenebenen bilden, gerechnet mit Hülfe der vorstehenden Elemente:

	<u>100</u>	<u>010</u>	<u>001</u>
011	90° 0'	40° 21'	49° 39'
054	90 0	34 12	55 48
302	30 18	90 0	59 42
101	41 12	90 0	48 48
102	60 16	90 0	29 44
103	69 10	90 0	20 50
104	74 4	90 0	15 56
410	14 27	75 33	90 0
520	22 25	67 35	90 0
210	27 6	62 54	90 0
530	31 44	58 16	90 0
110	45 52	44 8	90 0
120	64 8	25 52	90 0
250	68 47	21 13	90 0
130	72 5	17 55	90 0
111	53 31	52 13	58 38
121	65 57	32 48	69 5
112	63 48	62 56	39 21
122	69 43	44 22	52 37
212	45 28	68 49	52 6
133	76 9	42 16	51 3
232	60 37	40 41	64 34
124	76 11	60 29	33 12
144	79 32	41 28	50 27
324	53 34	65 55	46 6
344	60 59	41 48	55 31
524	39 7	71 1	57 4

Der beiläufige Habitus der Krystalle ist durch Fig. 2 Taf. II gegeben, welche eine ideale Combination vorstellt, indem die wirklich beobachteten Combinationen nur immer sehr kleine Theile eines ganzen Krystalles sind.

Was nun noch die optischen Verhältnisse dieser Krystalle betrifft, so habe ich eine größere Anzahl nach ihren

Axenebenen angeschliffen, um die Lage der optischen Axen zu finden. Ich bin aber auf diese Weise, wenn auch das Schleifen selbst nicht schwierig war, doch nicht zum Ziele gelangt, weil bei so kleinen Krystallen ($\frac{1}{2}$ Millim. größte Dimension, im Durchschnitt) die Orientirung beim Schleifen allzu leicht verloren geht. Ein natürliches Spaltungsstück dagegen zeigte die Axen sehr schön. Ausser der Spaltungsfläche b waren an diesen Krystallen noch zwei Flächen n , o , für welche

$$\begin{array}{lll} bn = 25^{\circ} 50' & 25^{\circ} 52' & \text{berechnet} \\ bo = 44 \ 48 & 44 \ 22 & \text{„} \\ no = 37 \ 15 & 37 \ 22 & \text{„} \end{array}$$

gefunden wurde, so daß die Bezeichnung der Flächen $b(010)$, $n(120)$, $o(122)$ wird. Die Axenebene war parallel der Kante bn , ist also parallel der Fläche 100, während die erste Mittellinie senkrecht zu 010, die zweite senkrecht zu 001 ist. Der optische Charakter ist negativ, das Schema der optischen Orientirung daher

$$c \ b \ a.$$

Der scheinbare Axenwinkel gemessen in Olivenöl beträgt 96° für die Natriumflamme, auch ist derselbe für Roth etwas kleiner als für Violett. Dieser Zahl zufolge können die eigentlichen Axen nicht mehr in Luft austreten.

Das Orientierungsschema stimmt mit dem von Descloizeaux für den irdischen Enstatit gefundenen; nur ist letzterer positiv mit einem scheinbaren Axenwinkel von 80 bis 84° und $\rho > \nu$ welch' letztere Angabe mit dem von mir gefundenen Resultate mit Rücksicht auf die vertauschten Mittellinien stimmt.

Für den Winkel der Prisma 110.010 giebt Descloizeaux $43^{\circ} 30'$, was ebenfalls nicht allzuweit von dem hier beobachteten Werthe $44^{\circ} 8'$ abweicht.

Theilbar scheinen die Krystalle ausser nach der Fläche (010) auch noch nach den Flächen (110) zu seyn.

**X. Ueber die Krystallform des Hypersthens;
von Victor von Lang.**

In dem letzten Hefte des eben geschlossenen Jahrgangs dieser Annalen (Bd. 138, S. 329) giebt Prof. G. vom Rath die krystallographische und chemische Beschreibung eines bei Laach gefundenen Minerals, welches Derselbe für ein neues hält und mit dem Namen Amblystegit belegt. Rath sagt zwar selbst von diesem Minerale, daß es in chemischer und krystallographischer Hinsicht eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Hypersthen zeigt, meint aber doch, daß man dieser Auffassung nicht Folge geben könne, denn erstens wäre der Hypersthen ein auf einige Punkte der Erde beschränktes Mineral, dessen Vorkommnisse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Laacher Fundstätte bieten, und zweitens fehlten dem Amblystegit die den Hypersthen bezeichnenden Spaltungsrichtungen. Rath hatte aber, wie er selbst sagt, nur sehr kleine Krystalle zur Verfügung; von solchen ist es aber sehr schwierig Theilungsflächen zu erhalten, auch wenn dasselbe Mineral in derben Massen schon dem bloßen Auge keinen Zweifel über die Lage dieser Flächen läßt. Dafür giebt es genug Beispiele.

Das vom Rath untersuchte Mineral ist nämlich wirklich Hypersthen, denn es stimmt nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Krystallform des neuen Minerals ist identisch mit der des Enstatits, welcher ja in eine Gruppe mit dem Hypersthen gehört und mit demselben offenbar isomorph ist. Die Krystallform des Enstatits habe ich nämlich an Krystallen aus dem Meteoreisen von Breitenbach bestimmt ¹⁾, wobei die Identität dieser Krystalle mit dem von Descloizeaux beschriebenen irdischen Enstatit überdies durch die optische Untersuchung, und von meinem Freunde N. S. Maskelyne, durch chemische Analyse festgestellt wurde.

1) Sitzungsber. d. Wien. Akademie Bd. 59. (Auch S. 315 dieses Heftes.)

Für das von mir für den Enstatit gewählte Axensystem
 $a : b : c = 0,87568 : 0,84960 : 1$
 erhalten die von Rath angegebenen Formen die Symbole
 $b(100) \quad a(010) \quad m(110) \quad n(210) \quad h(108)$
 $\sigma(112) \quad i(122) \quad e(124) \quad u(324)$
 und wurden sämtlich von mir, mit Ausnahme der Flächen h ,
 beobachtet. Für die von Rath gemessenen Winkel ergibt
 sich aber aus dem angegebenen Atomverhältniſs:

	ber.	beob. Rath
$110.010 = 44^{\circ} 8'$		$\star 44^{\circ} 10'$
$110.100 = 45 \ 52$		45 53
$110.112 = 50 \ 39$		50 45
$\bar{1}10.122 = 74 \ 14$		$\star 74 \ 18$
$108.108 = 16 \ 15$		16 15
$112.010 = 62 \ 56$		63 \ 0
$124.010 = 60 \ 29$		60 34.

Die mit Sternchen versehenen Winkel wurden von
 Rath zur Berechnung des Atomverhältnisses verwendet, für
 welches er nach meiner Aufstellung $0,87720 : 0,85202 : 1$
 erhält.

Die Uebereinstimmung der angegebenen Winkel ist wohl
 überraschend, und für mich um so befriedigender als mir
 nur ungeheuer kleine Krystalsplitter zur Untersuchung zu
 Gebote standen.

XI. Beitrag zur Ozonfrage; von Otto Wolfenstein.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons bediente sich
 Soret (*Ann. de chim. etc.* 1867)¹⁾ des Terpentin- und des
 Zimmtöls, weil, wie er sagt, diesen beiden Ölen die merk-
 würdige Eigenschaft zukommt, daß sie das Ozon als sol-
 ches — selbst nur dieses, aus einem Gemenge mit gewöhn-

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 165.

lichem Sauerstoff — *absorbiren*; den experimentellen Nachweis für diese Annahme bleibt er schuldig; wahrscheinlich fühlte er sich nur durch die Aehnlichkeit der Erscheinungen bei Oxydation durch das Terpentinöl und durch das Ozon veranlaßt, beide auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Diese Annahmen stehen im Widerspruch mit den bisherigen theilweis durch Versuche begründeten Ansichten der Chemiker: Schönbein spricht es wiederholt aus, das Terpentinöl absorbire gewöhnlichen Sauerstoff, der aber bei dieser Absorption in Ozon verwandelt werde; er habe Terpentinöl von der doppelten Bleichkraft des Chlorkalks erhalten. Auch Berthelot (*Ann. de chim. T. LVIII*) behauptet, die Absorption des reinen Sauerstoffs durch Terpentinöl, glaubt aber, im Gegensatz zu Schönbein, daß das Terpentinöl nie Ozon enthalte, der Sauerstoff sey in diesem Oel in einer losen Verbindung und würde daher so leicht abgegeben. Den Versuchen Schönbein's kann Soret mit Recht entgegenhalten, daß sie nicht genug Beweiskraft haben; er hat nie mit reinem Sauerstoff, nur mit atmosphärischer Luft operirt und hat nie eine Volumenverminderung des Gases bei der Absorption nachgewiesen. Die Resultate Berthelot's stehen in directem Widerspruch zu den Annahmen Soret's: jenen kann aber entgegengehalten werden 1) daß Berthelot mit zu kleinen Gasmengen operirte, 2) daß er in vielen seiner Versuche Quecksilber und Wasser zugegen hatte, und es nicht unwahrscheinlich ist, daß diese beiden, zusammen, Sauerstoff in Ozon verwandeln können, 3) daß, was auch nicht direct bewiesen, der Sauerstoff im Terpentinöl kein Ozon ist, er hält nur seine Annahme (lose Verbindung) für die wahrscheinlichere. Einige Klarheit in diese Angelegenheit zu bringen und die aufzuwerfenden Fragen endgültig zu entscheiden, wurden von mir einige Versuche in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin ausgeführt.

Nach dem bisher Gesagten bleiben folgende Möglichkeiten:

A. Die oxydirende Eigenschaft des Terpentinöls basiert auf

- | | |
|---|-------------------------------------|
| a) einem Gehalt an leicht ab-
gebbarem Sauerstoff. | b) einem Gehalt an
Ozon. |
|---|-------------------------------------|

B. Das Terpentinöl, mit reinem ozonfreiem Sauerstoff zusammengebracht

- | | |
|------------------------------|--|
| a) absorbiert diesen, | b) bleibt ohne Wir-
kung auf diesen |
|------------------------------|--|

C. Aus einem Gemenge von Sauerstoff und Ozon absorbiert das Terpentinöl.

- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| a) nur den Sauerstoff | b) nur das Ozon |
| c) beides zu gleicher Zeit. | |

Also ist zu fragen:

A. Beruht die oxydirende Wirkung des Terpentinöls auf einem Gehalt an Ozon?

B. Findet eine Absorption von gewöhnlichem Sauerstoff durch Terpentinöl statt?

C. Wie verhält sich das Terpentinöl gegenüber ozonisirtem Sauerstoff?

A. Die oxydirende Wirkung des Terpentinöls könnte noch aufer auf den bisher betrachteten Möglichkeiten darauf basiren, daß es in Gegenwart überschüssigen gasförmigen Sauerstoffs dessen oxydirende Wirkung auf die oxydablen Körper vermittelte. Um überzeugt zu seyn, daß dies nicht der Fall sey, daß vielmehr die oxydirende Wirkung dem Terpentinöl selbst, wenn es längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen, zukomme, wurden in ein Reagensglas etwa 5 CC. gesättigter Pyrogallussäurelösung ¹⁾, hierauf vorsichtig ein gleiches Volumen Terpentinöl und endlich einige Tropfen Alkali gebracht, dann schnell dicht über dem Spiegel des Oels zugeschmolzen. In Zeit von einer halben Stunde war die Pyrogallussäure vollständig geschwärzt, ein Effect, der durch die geringe Menge mit eingeschlossener Luft nicht hervorgebracht seyn konnte. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs wurde, an Stelle der Pyro-

1) Die Lösungen der Reagentien wurden stets vor dem Gebrauch stark erhitzt, unter Luftabschluß abgekühlt.

gallussäure Jodkalium genommen; in kurzer Zeit war dann eine starke Jodausscheidung zu constatiren. Demnach ist das Terpentinöl selbst Träger der oxydirenden Wirkung. Bei einem der Röhrchen, das drei Tage gelegen hatte, war die gelbe Farbe der Jodausscheidung wieder verschwunden; beide Flüssigkeiten waren vollkommen klar. Für die Benutzung des Jodkalium bei den weiteren Versuchen war es von Wichtigkeit zu wissen, ob hier eine rein physikalische oder chemische Veränderung stattgefunden hatte. Das Röhrchen wurde in Quecksilber geöffnet; die Flüssigkeit war stark alkalisch, hinzugebrachter Stärkekleister *färbte sich nicht*, es war also kein freies Jod mehr vorhanden; vielleicht ist es mit dem Terpentinöl irgend eine Verbindung eingegangen. Hieraus folgt, daß die Pyrogallussäure ein besseres Reagens bei den Versuchen ist, besonders wenn man dem Terpentinöl seine oxydirende Wirkung rauben will, als das Jodkalium; bei letzterem ist man der Gefahr ausgesetzt, das Terpentinöl zu verunreinigen.

Neben dem zum Oxydiren anderer Körper verwendbaren Sauerstoff enthält das Terpentinöl (Berthelot a. O.) noch

1) einfach gelösten Sauerstoff, der durch ein anderes Gas austreibbar ist,

2) Sauerstoff in fester Verbindung, Oxydationsproducte des Terpentinöls, die, zum Theil noch unbekannt, wahrscheinlich eine kampherartige Zusammensetzung haben.

Berücksichtigt man diese Eigenschaften des Terpentinöls, so ist die Beantwortung der Frage A. durch folgende einfache Betrachtung gegeben:

Das Jodkalium wird durch Ozon oxydirt; hiezu wird aber nur ein Theil der im Molecül Ozon enthaltenen Atome verwandt, die andern Atome verwandeln sich in gewöhnlichen Sauerstoff zurück (Andrews und Tait, Annalen d. Chem. u. Pharm. 1861 u. 62). Wenn nun der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff Ozon ist, so muß beim Oxydiren das Jodkalium durch jenes gewöhnlicher Sauerstoff frei werden; es müssen bei der Behandlung mit Jodkalium

also entweder Gasblasen aufsteigen, oder die Menge des durch ein anderes Gas austreibbaren Sauerstoffes wird vermehrt oder der freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation eines Theils des Terpentinöls verwandt. Hat man sich nun ein Terpentinöl dargestellt, das frei von Harzen (Oxydationsproducten), frei von einfach gelöstem Sauerstoff ist, so wird der Nachweis, dass nach der Behandlung mit Jodkalium neue Harze sich gebildet haben, oder eine große Quantität gelösten Sauerstoffs wieder vorhanden ist, zugleich der Nachweis seyn, dass der im Terpentinöl absorbirte Sauerstoff Ozon ist.

Das Terpentinöl zu entharzen, würde man am vollständigsten durch Destillation mit Alkalien erreichen, dieselbe ist hier aber nicht anzuwenden, weil durch Erhitzen dem Terpentinöl zugleich die oxydirenden Eigenschaften genommen werden. Besser ist das Schütteln mit Schwefelsäure (1 Th. H_2SO_4 + 1 Th. H_2O) oder mit Alkohol (Limpricht, organ. Chem). Die Anwendung des Alkohols ist nicht sehr zu empfehlen, er führt stets eine große Menge gelösten Sauerstoffs mit sich, der eine stets neue Oxydation des Terpentinöls hervorrufen könnte. Der Anwendung der Schwefelsäure zum Entharzen könnte man entgegenhalten, dass durch sie das Terpentinöl in isomere Körper verwandelt werde. Um über die Brauchbarkeit dieser Agentien ins Klare zu kommen, wurde eine große Reihe von Vorversuchen gemacht.

In einem kugelförmigen Scheidetrichter wurde Terpentinöl mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (Concentration s. oben, geschüttelt, und dies so oft wiederholt, als neu hinzugefügte Schwefelsäure noch braune Färbung annahm: bei dem vorliegenden Terpentinöl blieb sie klar, nachdem dessen fünf bis sechsfaches Volumen angewendet worden war. Hiernach zeigte das Terpentinöl keine saure Reaction, Schwefelsäure war also nicht suspendirt geblieben; ferner hatte es sein Volumen nicht verändert, eine Bildung von Terebin und Colophen etc. hat also nicht stattgefunden. Demnach lässt sich gegen die Anwendung der Schwefelsäure

kaum etwas einwenden; denn wenn auch nicht bewiesen ist, daß alle Oxydationsproducte aus dem Terpentinöl entfernt sind, so doch wenigstens die, welche die Schwefelsäure braun färben. Uebrigens kann der Rest kaum erheblich seyn, denn Alkohol, der mit solchem vorbehandeltem Terpentinöl geschüttelt worden, zeigte bei dem Verdunsten keinen Rückstand ¹⁾).

Auf Grund dieser Vorversuche wurde zum Entharzen Schwefelsäure genommen. — Den einfach gelösten Sauerstoff entfernte Berthelot durch Schütteln mit Kohlensäure, in der er dann den Sauerstoff durch Absorption mittelst Pyrogallussäure bestimmte. Da man sich aber einer alkalischen Lösung dieser Säuren bedient, so ist die Anwendung der Kohlensäure nicht zuverlässig; es wurde deshalb für die vorliegenden Versuche Wasserstoff gewählt. — Eine selbstverständliche Vorbedingung für alle spätern Versuche, die zur Entscheidung der vorgelegten Fragen dienen sollen, ist daß das Terpentinöl nie mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme. Es wurde deshalb ein Apparat benutzt wie ihn Fig. 7 Taf. II zeigt: *A* und *B* sind zwei Glasgefäße ($A = 265,5$ CC., $B = 17,5$ CC.) die unter sich durch einen Hahn *b* mit 0,5 Cm. Durchbohrung verbunden, nach außen durch Hähne *a* und *c* abgeschlossen sind. Es wird das Gefäß *A* mit Terpentinöl gefüllt, *a* und *b* geschlossen, dann *B* mit dem Reagens (Flüssigkeit oder Gas), *c* geschlossen, *b* geöffnet; hierauf geschüttelt, dann, nachdem sich die Flüssigkeiten wieder geschieden, *b* geschlossen, *B* geleert und vor Anwendung eines anderen Reagens gut gereinigt. Kurz recapitulirt, wurden also die Versuche zur Lösung der Frage *A* folgendermaßen ausgeführt: Mittelst des eben beschriebenen Apparats wurde das in *A* befindliche Terpentinöl zuerst mit Schwefelsäure behandelt, d. h. so lange mit stets

1) Sicherer als das Verdunsten des Alkohols ist zur Erkennung, ob derselbe Harze gelöst enthalte, der Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure; es entsteht zunächst eine Trübung, die Harze werden dann entweder auf der Oberfläche abgeschieden (kolophoniumartige Verbindung) oder der Bodensatz wird schön rosenroth (kampherartige Verbindungen).

frischer geschüttelt, bis neu hinzugebrachte ihre ursprüngliche Farbe nicht mehr veränderte. Das so harzfrei gemachte Terpentinöl ward von dem aufgelösten Sauerstoff befreit durch Schütteln mit Wasserstoff, bis derselbe durch Pyrogallussäure keine Volumveränderung mehr erlitt ¹⁾.

Jetzt wird Jodkaliumlösung eingebracht. Steigen während dieser Behandlung keine Gasblasen auf, oder zeigt sich nach derselben kein durch Wasserstoff nachweisbarer gelöster Sauerstoff, oder färbt sich die nach dieser Operation zugesetzte Schwefelsäure nicht braun, so ist der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff *kein Ozon*. Dagegen ist es noch nicht sicher, daß es Ozon ist, wenn eine Färbung der Schwefelsäure eintritt; es ist dann noch die Möglichkeit vorhanden, daß in dem Zeitraum, der zwischen der ersten Behandlung mit Schwefelsäure und der mit Wasserstoff liegt, eine Neubildung von Harzen durch den gelösten Sauerstoff stattgefunden habe. Diese Frage entscheidet ein einfacher Gegenversuch: Man läßt Terpentinöl, nachdem es mit Schwefelsäure geschüttelt ist, einen dem obigen gleichen Zeitraum stehen, schüttelt dann wieder mit Schwefelsäure; die etwa erhaltene Färbung ist mit der des Hauptversuchs zu vergleichen.

Auf die eben beschriebene Weise wurden Versuche ausgeführt: sie scheinen zu ergeben, daß der im Terpentinöl enthaltene Sauerstoff kein Ozon ist; leider wurden sie nicht zu Ende geführt, weil der Bruch des Apparats daran hinderte, statt des Hahns *c* in der dem Verfasser zur Verfügung gestellten Zeit einen neuen zu beschaffen.

B. Zur Entscheidung der Frage, ob das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerstoff absorbire, ist es nur nothwendig, beide Stoffe ohne Gegenwart eines andern Körpers, der etwa von Einfluß auf Ozonbildung seyn könnte, zusammenzubringen.

Der Apparat (s. Fig. 8 Taf. II), den ich deshalb benutzte, bestand aus einem größeren Gefäß *A* (Inhalt 206,5 CC.) das durch einen Hahn mit einem kleineren *B* (Inhalt 6,5 CC.)

1) Nachdem man den Wasserstoff wieder in *B* eingeschlossen, öffnet man *c* unter Pyrogallussäure.

verbunden war, letzteres ist nach aussen durch einen Hahn *a* verschliessbar.

Der Sauerstoff, aus übermangansaurem Kali dargestellt, passirte der Reihe nach Waschflaschen gefüllt mit Schwefelsäure, Jodkalium, Chlorcalcium, und wurde über Quecksilber, um ein Benetzen der Wände zu vermeiden, im Apparat aufgefangen. Nach halbstündigem Warten, damit der Sauerstoff die Temperatur der Umgebung annehme, wurde der Druck regulirt, die Temperatur und Zeit abgelesen, *b* geschlossen. Nun wurde *B* mit bis zur Siedhitze erwärmten, unter Luftabschluss abgekühltem Terpentinöl gefüllt, *a* geschlossen, der Apparat umgedreht, *b* geöffnet; dieselbe Operation noch einmal wiederholt, so dass 200 CC. Gas mit 13 CC. Terpentinöl in Berührung waren. — Der Apparat wurde nun dem Licht ausgesetzt, einige Zeit liegen gelassen, mit der Oeffnung in Quecksilber getaucht, *a* geöffnet, der Druck regulirt, *a* geschlossen; der ganze Apparat wurde dann aus dem Quecksilberbad gehoben und das Terpentinöl mit dem eingetretenen Quecksilber in einer graduirten Röhre gemessen und so die Grösse der Absorption gefunden.

In Summa wurden vier Versuche gemacht:

I.	Zeit der Füllung:	6 Uhr Abends
	bei Temperatur:	23,7° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	9½ Uhr Morgens d. n. T.
	bei Temperatur:	21,2° C.
	Absorbirt waren:	9,8 CC.
	Correction für die	
	Temperaturerniedrigung:	1,46 CC.
	Also wirklich absorbirt:	8,34 CC.

II.	Zeit der Füllung:	12½ Uhr Mittags
	bei Temperatur:	23,6° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	2½ Uhr Mittags d. T.
	bei Temperatur:	23,4° C.
	Absorbirt:	0,8 CC.
	Correction für Temperatur:	—0,15
	Also wirklich absorbirt:	0,65 CC.

III. Zeit der Füllung:	4 Uhr Nachmittags
bei Temperatur:	22,4° C.
Unter Quecksilber geöffnet:	10 Uhr Morgens d. n. T.
bei Temperatur:	21,7° C.
Absorbirt:	6,2 CC.
Correction für Temperatur:	— 0,5
Also wirklich absorbirt:	<u>5,7 CC.</u>

IV. Zeit der Füllung:	11½ Uhr Vormittags
bei Temperatur:	21,7 C.
Unter Quecksilber geöffnet:	1½ Uhr Mittags
bei Temperatur:	21,8° C.
Absorbirt:	5,6 CC.
Correction für Temperatur:	+0,07
Also wirklich absorbirt:	<u>5,67 CC.</u>

Bei I und III ist der Barometerstand nicht notirt, bei II blieb er während des Versuchs ungeändert, bei IV war er

zu Beginn des Versuchs: 767^{mm},2
zu Ende " " 766^{mm},7.

Es sind daher zu den 5,67 CC. noch 0,13 CC. hinzuzusaddiren, um die wahre Absorption zu finden = 5,8 CC.

Auffallend ist die große Absorption bei I, die kleine bei II. — Bei II wurde 4 Stunden lang der stärksten Belichtung mit Aether gekühlt, was vielleicht die Ursache für die Größe der Absorption ist.

Ich hatte nämlich ursprünglich die Absicht, bei allen Versuchen den Apparat durch Aufgießen von Aether zu kühlen: es unterblieb, weil es mir nicht gelang, das Maass der Abkühlung festzustellen. — Für die geringe Absorption bei II fehlt mir die Erklärung, doch muß bedacht werden, daß die Größe der Absorption von Temperatur, Beleuchtung, Dauer der Einwirkung, häufigem Schütteln abhängt.

Jedenfalls ist wohl aber erwiesen, daß *das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerstoff absorbirt*; denn wenn selbst die absolute Reinheit des angewandten Sauerstoffs zweifelhaft ist, kann doch ein Gehalt von 5,6 CC. Ozon in 200 CC.

Gas = 2,8 Proc. nicht angenommen werden, zumal da durch die Jodkaliumflaschen das meiste absorbirt seyn mußte.

Wenn man statt des ausgekochten Terpentinsöls ein Terpentinöl nimmt, das in dem zur Lösung der Frage A benutzten Apparat durch Schütteln mit Schwefelsäure, Wasserstoff und Pyrogallussäure des Sauerstoffs und der Oxydationsproducte beraubt ist ¹⁾, so läßt sich mit dem einfachen Absorptionsversuch eine Controle der unter A erhaltenen Resultate verbinden:

Man öffnet nach der Absorption anstatt in Quecksilber in Jodkaliumlösung; schüttelt die eingetretene mit dem Terpentinöl, läßt dann die Lösung wieder heraus, und titrirt die Menge des ausgeschiedenen Jod. Das Verhältniß der Volumverminderung des Sauerstoffs zu dem oxydirten Jodkalium muß einen Schluss auf die Beschaffenheit des im Terpentinöl befindlichen Sauerstoffs erlauben.

Die Lösungen dieser Fragen muß späteren Arbeiten überlassen bleiben; wegen Mangel an Zeit konnten sie jetzt nicht zu Ende geführt werden.

XII. Untersuchungen über die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel; von A. Bettendorff und G. vom Rath.

In den Annalen d. Chemie und Pharmacie Bd. CLII, S. 188 hat Hr. Rathke Mittheilungen über obigen Gegenstand, welcher längere Zeit auch unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat, veröffentlicht. Es sollen daher die folgenden Beobachtungen nur dazu dienen, die von Hrn. Rathke gefundenen Thatsachen theils zu bestätigen, theils zu ergänzen.

1) Zum Ueberfüllen aus einem Apparat in den andern hatte ich mir Rohrstückchen (s. Fig. 9 Taf. II) machen lassen. Die Verbindung wurde durch Guttapercha, der Verschluss durch Quecksilber hergestellt.

Durch Berzelius wissen wir, daß Schwefel und Selen sich in allen Verhältnissen mit einander schmelzen lassen. Als wirkliche Verbindungen betrachtete er indessen nur das selenige Sulfid SeS_2 und das Selenulfid SeS_4 , weil die Analogie mit den Sauerstoffverbindungen des Selen dafür spricht. SeS_2 stellte Berzelius durch Zersetzung von SeO_2 und $2\text{H}_2\text{S}$ als citronengelbes amorphes Pulver dar, SeS_4 wurde durch Zusammenschmelzen der Elemente ebenfalls als amorphe Masse erhalten. Es schien uns von Interesse Versuche zur Darstellung von krystallisirten Schwefelselenen anzustellen, einmal um den Einfluß des Selen auf die Krystallform der Verbindung zu studiren, andererseits erwarteten wir eine ganze Reihe neuer Schwefelselene zu erhalten analog den Sauerstoffverbindungen des Schwefels zusammengesetzt.

Durch Schmelzen von Schwefel und Selen in den verschiedensten Verhältnissen partiellem Erstarren und Ausgießen der noch flüssigen Masse, also der Weg zur Darstellung des monoklinen Schwefels, konnte nichts Krystallisirtes erhalten werden. Die geschmolzenen Massen bleiben teigig und völlig ohne krystallinische Structur. Werden sie mit Kohlensulfid behandelt, so erfolgt eine Umwandlung. An der Oberfläche bildet sich ein krystallinisches gelbes bis dunkelbraunes Pulver, die Veränderung dringt langsam tiefer und es erfolgt allmälige Lösung. Diese Umwandlung läßt sich sehr rasch und vollständig bewerkstelligen, wenn die amorphen Schwefelselene einige Zeit bei 100°C. erhitzt werden, sie erfolgt um so rascher, je mehr Schwefel in der Verbindung ist. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Selen und der Schwefel für sich dieselbe Eigenschaft haben. Wie bei den Elementen erfolgt der Uebergang der Verbindung in die krystallinische Form unter Raumverminderung, da die an den Wandungen des Schmelzgefäßes fest anhängenden amorphen Massen nach dem Erhitzen auf 100° sich leicht ablösen. Die krystallinischen Schwefelselene lassen sich leicht zerreiben, wobei das

Pulver stark elektrisch wird, zum Theil verstaubt, und mit Leichtigkeit von Kohlensulfid gelöst wird. Die Löslichkeit nimmt mit wachsendem Schwefelgehalte zu. Aus den Lösungen wurden durch langsames Verdunsten sehr schöne 2 bis 4 Millimeter lange rubin- bis hellorangefarbige Krystalle gewonnen. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt. Uebergießt man dieselben gröblich zerkleinert mit 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 bis 1,5 Vol. rauchender Salzsäure, läßt sie 12 bis 15 Stunden stehen, so wird das Schwefelselen dick flüssig und es scheiden sich kleine Tröpfchen von Chlorselen und Chlorschwefel ab, welche durch vorsichtiges Bewegen der Flüssigkeit allmählig verschwinden. Durch unvorsichtiges Schütteln kann es vorkommen, daß durch die heftige Reaction der Chlorverbindungen auf das vorhandene Wasser ein Theil der Flüssigkeit verspritzt. Es gelingt so selbst bei den schwefelreicheren Schwefelselenen die ganze Menge des Schwefels zu oxydiren, was nicht der Fall ist, wenn man gleichzeitig erwärmt. Die Lösungen werden im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, etwas Salzsäure zugefügt und abermals eingedampft, wodurch alle Salpetersäure zerlegt und die kleine vorhandene Menge Selenensäure zu seleniger Säure reducirt wird. Nach der Fällung mit Chlorbaryum wird mit heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um die letzten Reste von selensaurem Baryt zu entfernen. Es wurden im Ganzen die Producte aus drei verschiedenen Mischungen von Schwefel und Selen genauer untersucht.

I. 2 Aeq. gepulverter reiner Schwefel und 1 Aeq. fein gepulvertes Selen wurden innigst gemengt, geschmolzen und im Trockenapparate auf 100° erhitzt. Nach Verlauf von 5 Stunden war die Masse ganz krystallinisch. Gepulvert löste sie sich mit gelber Farbe in Kohlensulfid mit Hinterlassung einer kleinen Menge weichen orangerother Schwefelselens. Die abgegossene klare Lösung setzte nach kurzer Zeit im verschlossenen Gefäße tiefrothe kleine Kryställchen ab, welche an den Wandungen des Glases hafteten, durch

starkes Rütteln abgelöst, durch Filtration getrennt und mit wenig CS_2 gewaschen wurden.

0,3666 Grm. gaben 0,4901 BaSO_4 entsprechend
 Schwefel 18,36
 Selen 81,64.

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich nahe der Formel Se_9S_6 . Als das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen wurde, bildeten sich am Boden des Gefäßes schöne rubinrothe Krystalle, welche entfernt und mit CS_2 gewaschen wurden.

0,4236 Grm. lieferten 1,1235 BaSO_4 entsprechend
 Schwefel 36,42
 Selen 63,58.

Annähernde Formel Se_7S_{10} . Am Rande des Krystallisationsglases hatte sich eine harte Kruste abgelagert, welche gepulvert abermals in CS_2 gelöst wurde, wobei wiederum ein kleiner Rückstand von weichem Schwefelselen hinterblieb. Die Lösung lieferte eine hellere Krystallisation als die vorhergehende.

0,4258 Grm. gaben 1,4202 BaSO_4 entsprechend
 Schwefel 45,79
 Selen 54,21.

Annähernde Formel SeS_4 . Aus dem Rückstande wurden noch zwei hellere schön krystallisirte Producte erhalten, es schien indessen zwecklos dieselben zu analysiren.

II. Mischung von 1 Aeq. Selen und 3 Aeq. Schwefel. Dieselbe, wie vorhin dargestellt, wird schon nach 2stündigem Erhitzen auf 100° krystallinisch. Gepulvert leicht löslich in CS_2 bis auf einen ganz geringen Rückstand von weichem Schwefelselen. Von diesem getrennt scheidet die klare Lösung wie bei I kleine tiefrothe Krystalle ab, deren Menge zur Analyse zu gering war, die aber der Farbe nach zu urtheilen, dieselbe Zusammensetzung wie bei I haben müssen. Nach demselben Verfahren wie oben wurden drei Krystallisationen von verschiedener Farbe erhalten.

a) Schöne stark glänzende Prismen von der Farbe der Chromsäure.

0,2385 Grm. gaben 0,7445 Ba S O₄ entsprechend

Schwefel 42,85

Selen 57,15.

Annähernde Formel Se₈ S₁₅.

b) Große Prismen von hellerer Farbe.

0,3204 Grm. gaben 0,0635 Schwefel und 0,6740 Ba S O₄,
entsprechend

Schwefel 48,68

Selen 51,32.

Annähernde Formel Se₆ S₁₂.

c) Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,4172 Grm. gaben 1,6768 Ba S O₄ entsprechend

Schwefel 55,17

Selen 44,83.

Annähernde Formel Se S₃.

Die Reste der letzten Krystallisation lieferten beim Wiederauflösen abermals Schwefelselene von hellerer Farbe, darunter rhombische Oktaëder von orangerother Farbe.

III. Mischung aus 1 Aeq. Selen und 4 Aeq. Schwefel, wird nach kaum 1 stündigem Erhitzen krystallinisch, hinterlässt beim Lösen weiches Schwefelselen, scheidet aber keine Krystalle in der verschlossenen Flasche ab. Es wurden drei krystallisirte Producte erhalten.

d) Krystalle von der Farbe der Chromsäure.

0,3315 Grm. gaben 1,0662 Ba S O₄ entsprechend

Schwefel 44,16

Selen 55,84.

Formel Se S₂.

e) Schöne Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,3512 Grm. gaben 0,0516 Schwefel und 0,9891 Ba S O₄,
entsprechend

Schwefel 53,35

Selen 46,65.

Annähernde Formel Se S₂.

f) Krystalle von hellerer Farbe als die vorigen. Dieselben wurden wegen zu geringer Menge nicht analysirt. Es fanden sich bei dieser Krystallisation unter den wenigen

prismatischen Krystallen viele orangerothe große rhombische Oktaëder, welche analysirt wurden.

0,1356 Grm. gaben 0,6658 Ba S O₄ entsprechend

Schwefel 67,43

Selen 32,57.

Annähernde Formel Se S₅.

Es wurde versucht durch Auflösen und abermaliges Krystallisiren der annähernd nach der Formel Se S₅ und Se S₄ erhaltenen Schwefelselene Producte von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Beim Auflösen bleibt auch hier ein geringer Rest von weichem Schwefelselen, welcher nach kurzer Zeit eine schwärzliche Färbung zeigt. Man beobachtet diese mitunter auch bei den heller gefärbten prismatischen Schwefelselenen, sie fängt an den Spitzen an, verbreitet sich langsam, wobei Form und Glanz unverändert bleiben. Aus der Lösung von Se S₅ erhält man nun wieder eine ganze Reihe verschieden gefärbter Producte. Zunächst selenreichere als Se S₅, nachher schwefelreichere, wie man aus der Farbe erkennen kann. Ebenso verhält sich Se S₄ beim Umkrystallisiren. Bei dem Auflösen der rhombischen Krystalle in C S₂ werden diese undurchsichtig, was darauf hindeutet, daß sie mit anderer Modification in Lösung gehen. Es krystallisiren aus derselben zuerst selenreichere prismatische Krystalle, dann folgen die orangerothern rhombischen Formen in verschiedener Färbung, schließlicb reiner Schwefel.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, daß die von Berzelius angenommenen Verbindungen in Kohlen-sulfid gelöst eine äußerst geringe Beständigkeit zeigen. Sie zersetzen sich, und es scheiden sich je nach der Löslichkeit die verschiedensten Producte ab. Es erscheint dem zufolge nicht statthaft, wenn Hr. Rathke das durch Zersetzung von Se O₂ mit 2H₂S erhaltene Se S₂ (Seite 190 und 197 der citirten Abhandlung) als ein Gemenge von diesem mit einem selenreicheren betrachtet, weil er dieselben durch Krystallisation daraus erhalten hat. Dasselbe wird auch für das aus S O₂ und 2H₂Se erhaltene Se₂S gelten.

Die Krystalle der *Schwefelselen-Verbindungen* gehören dem *monoklinen* Systeme an, und bilden (wie die Figg. 3 bis 5 Taf. II zeigen) Combinationen eines vertikalen Prisma's nebst der Längsfläche, einer vorderen und einer hinteren Hemipyramide, sowie eines klinodiagonalen Prisma's. Das allgemeine Ansehen der Krystalle erinnert, wenn beide Hemipyramiden im Gleichgewichte stehen, an das rhombische System.

Die Axenverhältnisse sind:

$$a \text{ (Klinodiagonale)} : b \text{ (Orthodiag.)} : c = 1,0546 : 1 : 0,7146.$$

Die Axen a und c schliessen vorne oben den Winkel $91^\circ 43' 35''$

ein. Zur Berechnung der angegebenen Axenelemente dienten folgende Fundamentalmessungen:

$$m : m' = 124^\circ 22'; \quad o : o' = 119^\circ 30'; \quad o : m = 132^\circ 35'.$$

Die oben erwähnten Formen erhalten, auf die Axen bezogen, folgende krystallographische Zeichen:

$$\begin{aligned} m &= (a : 2b : \infty c); & \infty P2 \\ b &= (b : \infty a : \infty c); & (\infty P \infty) \\ o &= (a : b : c); & - P \\ e &= (a' : b : c); & P \\ i &= (2b : c : \infty a); & (\frac{1}{2} P \infty). \end{aligned}$$

Am monoklinen Oktaëder ($oo'ee'$) neigt sich die Kante

$$\begin{aligned} o : o' \text{ zur Vertikalen} &= 54^\circ 42' \\ e : e' &= 57 \quad 4 \\ o : e &= 54 \quad 27. \end{aligned}$$

Neben die aus den Axenelementen berechneten stellen wir die gemessenen Winkelwerthe:

	ber.	gem.
$b : m$	$= 117^\circ 49'$	$117^\circ 45'$
$b : o$	$= 120 \quad 15$	$120 \quad 18$
$b : e$	$= 120 \quad 57\frac{1}{4}$	
$b : i$	$= 109 \quad 38\frac{1}{2}$	$109 \quad 34$
$i : i'$	$= 140 \quad 43$	$140 \quad 58$
$i : o$	$= 147 \quad 54\frac{1}{2}$	$147 \quad 48$
$e : e'$	$= 118 \quad 5\frac{1}{2}$	$118 \quad 36$
$e : o$	$= 122 \quad 16$	
$e : i$	$= 146 \quad 51$	$147 \quad 25$
$e : m$	$= 130 \quad 43\frac{1}{2}$	$130 \quad 40.$

Die Krystalle sind, wenn einfach, meist zu Prismen resp. Nadeln ausgedehnt. Die Längsfläche b bildet bald nur eine schmale Abstumpfung der scharfen Kante $m : m'$ (Fig. 3 Taf. II), bald steht sie mit den Flächen mm' ungefähr im Gleichgewicht (Figg. 4 und 5), selten herrscht sie vor. In der Endigung dominirt meist die vordere Hemipyramide oo' , zuweilen ohne andere Flächen. Weniger ausgedehnt tritt meist das klinodiagonale Prisma ii' hinzu, seltener die hintere Hemipyramide ee' . Nur sehr selten trafen wir oo' und ee' annähernd im Gleichgewichte ausgebildet.

Mit diesen prismatischen Krystallen, in denselben Krystallisationsgefäßen erzeugt, finden sich auch einzelne tafelförmige Krystalle, deren abweichende Ausbildung durch die Zwillingsbildung bedingt wird. Zwillingsene ist die Ebene ($a : c : \propto b$); — Px , welche die Kante $o : o'$ abstumpfen würde, indess als Krystallfläche nicht vorkommt. Die Zwillinge der Schwefelselen-Krystalle (Fig. 6 Taf. II) sind demnach gewissen Verwachsungen des Gypses vergleichbar. Die Krystalle dieses letzteren Minerals bilden bekanntlich Zwillinge nach zwei Gesetzen: bei dem einen ist Zwillingsene die Querfläche, bei dem anderen ist es die Abstumpfungsfläche eines Hemioctaëders, ein Hemidoma. Diesen letzteren sind demnach die Verwachsungen der Schwefelselenkrystalle analog. Wollte man die beschriebenen Zwillinge als Verwachsungen nach dem im monoklinen Systeme gewöhnlichsten Gesetze: »Zwillingsene die Querfläche« auffassen, so müßte man die einfachen Krystalle in der Weise stellen, daß oo' zum vertikalen Prisma, mm' zu einer Hemipyramide würde, was mit Rücksicht auf die prismatische Ausbildung der einfachen Krystalle in der Richtung der Kante $m : m'$ nicht naturgemäfs erscheint.

Die Zuspitzungsflächen der Krystalle des Schwefelselens sind nur sehr klein, da der Querdurchmesser der nadelförmigen Prismen weniger als 1^{mm} beträgt. Dennoch waren dieselben glänzend genug, um am Fernrohrgoniometer gemessen werden zu können. Einer genaueren Bestimmung der Axenelemente stellten sich nichtsdestoweniger große

Schwierigkeiten entgegen in Folge unregelmässiger Ausbildung der Flächen. Dieselbe zeigt sich namentlich in der Nichtparallelität der Flächen des vertikalen Prisma's mm' . Bei scheinbar wohlgebildeten Krystallen convergiren diese Flächen, welche doch parallel seyn sollten, in der Richtung der Endigungsflächen um 1° bis $2''$. Der constanteste Winkel der Krystalle ist $o : o'$, während die übrigen Kanten erheblichen Schwankungen unterliegen, auch wenn die betreffenden Flächen gute und einfache Reflexbilder geben. Es wurde z. B. an einem der besten Krystalle gemessen:

$$o : m = 132^\circ 35' \quad o' : m' = 133^\circ 3'$$

$$o : m_1 = 48 \ 50 \quad o' : m'_1 = 48 \ 48$$

(m_1 ist die zu m parallele Fläche). Es erhellt demnach hieraus eine Convergenz der Flächen der vordern und hintern Seite von $1\frac{1}{2}$ bis 2° . Bei einem andern Krystalle derselben Krystallisation betrug die Kante $o : m$ nur $131^\circ 52'$. Obgleich wir die Messungen sehr vervielfältigten und auf die Krystalle von neun verschiedenen Operationen ausdehnten, so gelang es doch nicht, solche zu finden, welche von den erwähnten Unregelmässigkeiten frei gewesen wären. Deshalb waren wir auch Anfangs geneigt, die Combination der beiden Hemipyramiden o und e für ein rhombisches Oktaëder zu halten, und die Krystalle dem rhombischen Systeme zuzurechnen; da in der That die Schwankungen der Kantenwerthe beinahe die Differenzen der beiderlei Combinationenkanten erreichen, welche einerseits die Flächen oo' , andererseits ee' mit mm' oder mit ii' bilden. — Indefs ergab sich aus folgenden Thatsachen die Entscheidung, daß das System monoklin und nicht rhombisch sey.

Zunächst herrschen in der Endigung die Flächen oo' fast immer bis zur Verdrängung von ee' vor; sind die letzteren vorhanden, so erreichen sie meist doch nur eine weit geringere Ausdehnung. Ist das untere Ende der Krystalle sichtbar, so herrschen auch dort die Flächen oo' in gleicher Weise wie oben.

Ferner haben wir an mehreren der bestgebildeten Krystalle die Kanten $o : o'$, $m : m'$, $o : m$ gemessen, welche selbst-

verständlich, auch ohne Rücksichtnahme auf die Flächen ii' und ee' , zu entscheiden gestalten, ob die Krystalle auf rechtwinklige Axen zurückzuführen sind, oder nicht; in welchem letzterem Falle sie dem rhombischen Systeme nicht angehören können. Trotz des Schwankens in den Werthen der genannten drei Kanten fanden wir für alle in dieser Weise untersuchte Krystalle eine Abweichung der Axe vom rechten Winkel, und zwar in derselben Richtung, nach vorne sich senkend.

Endlich sprechen auch die Zwillinge durchaus für das monokline System und gegen das rhombische. Denn wollte man die Krystalle als rhombische betrachten, so müßte man die Zwillingsebene (d. h. die Abstumpfungsfäche der Kante $o : o'$) als die Fläche eines rhombischen Prisma's ansehen, in welchem Falle es indess ganz unerhört wäre, daß die durch Vorherrschen von b gebildete Tafel durch oo' und mm rhomboëdisch begrenzt erscheint, und nicht vielmehr eine rhombische Umgränzung durch oo' und ee' darböte.

Wenn wir in Vorstehendem die Gründe darlegten, welche uns zu der Ueberzeugung führten, daß die Krystalle der Schwefelselen-Verbindungen monoklin sind, so geschah es, weil dieselben von Hrn. Dr. Rathke (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. CLII, S. 197) als rhombisch bestimmt worden sind. An den »sehr kleinen Krystallen, deren Flächen wenig glänzend und etwas gekrümmt waren«, beobachtete Rathke dieselben Formen, welche auch oben angegeben wurden. In seiner Darstellung wird b zur Querfläche, da das Oktaëder $oo'ee'$ nach dem für rhombische Formen geltenden Grundsatz seine stumpfere Kante $o : e$ in die brachydiagonale Ebene stellt. Den von uns ihm brieflich mitgetheilten Gründen für die monokline Natur der Krystalle stimmte nun auch Rathke bei, indem er die Güte hatte, die von ihm dargestellten Krystalle zur wiederholten Prüfung zu übersenden. Dieselben trugen theils einen monoklinen Habitus (wie Fig. 1 Taf. II), theils hatten sie ein mehr rhombisches Ansehen (wie Fig. 3) durch gleichmäßige Ausbildung von o und e . An einem der Krystalle der letz-

tern Art wurden von uns folgende Winkel gemessen:
 $b : o = 120^{\circ} 25'$; $b : i = 109^{\circ} 30'$; $b : i' = 109^{\circ} 34'$; $i : i' = 140^{\circ} 50'$; $i : o = 148^{\circ} 4'$; $e : i = 147^{\circ} 40'$; $e : m = 129^{\circ} 40'$; $o : m = 132^{\circ} 33'$.

Die Kante $m : m'$ bestimmte Rathke $= 124^{\circ} 8'$. Die Vergleichung dieser mit den oben angegebenen Winkeln beweist, daß die von Rathke dargestellten Krystalle mit den unsrigen identisch sind, und namentlich auch dem monoklinen Systeme angehören, wie besonders aus den verschiedenen Neigungen $e : m$ und $o : m$ erhellt.

Mit Ausnahme der sogleich zu erwähnenden rhombischen Oktaëder (s. oben f) besitzen sämtliche von uns untersuchte Krystalle, welche aus verschiedenen Schwefelselen-Mischungen (Se S_2 , Se S_3 , Se S_4) erhalten waren, die gleiche Form, indem etwaige Verschiedenheiten in ihren Winkeln geringer sind als die Differenzen der Winkel an Krystallen ein- und derselben Darstellung.

Es verhalten sich demnach Selen und Schwefel in den beschriebenen Krystallen vollkommen wie zwei isomorphe Elemente, indem sie ohne Formänderung in wechselnder Menge sich zu identischen Krystallen verbinden, etwa wie Quecksilber und Silber in den Krystallen des Amalgam's. Während aber Quecksilber und Silber auch unverbunden in denselben Krystallen des regulären Systems bekannt sind, gleich denjenigen des Amalgam's, sind die Formen des Selen und des Schwefels sowohl von einander, als auch von den oben beschriebenen monoklinen Krystallen ihrer Verbindungen verschieden. Es begegnet uns demnach hier die bemerkenswerthe Thatsache, daß zwei Elemente, welche für sich nicht in isomorpher Gestalt bekannt sind, Verbindungen in beliebig wechselnden Verhältnissen bilden, deren Formen identisch sind. Schon früher betrachtete man Selen und Schwefel als isomorphe Elemente (trotz der Verschiedenheit ihrer Formen), weil die schwefelsauren und selensauren Salze, ebenso Schwefelblei und Selenblei, Schwefelsilber und Selen Silber gleiche Formen haben (vergl. Kopp, Theoret. Chemie, S. 141). Diese Annahme wird nun durch die obi-

gen Verbindungen bestätigt, indem dieselben zu dem Schlusse berechtigen, daß auch das reine Selen und der reine Schwefel, außer in den bereits an ihnen bekannten Formen, gleichfalls in den Krystallen der Schwefelselen-Verbindungen erscheinen können:

Daß aber das Selen unter gewissen Bedingungen auch in der einen Form des Schwefels krystallisiren könne, beweisen die oben erwähnten rhombischen Oktaëder (f), welche annähernd der Formel Se S_2 entsprechen. Dieselben besitzen die Form und die Winkel des rhombischen Schwefels. Wir beobachteten das Oktaëder $p = (a : b : c)$, P , dessen makrodiagonale Endkanten $= 84^\circ 58'$, dessen brachydiagonale Endkanten $= 106^\circ 38'$, ferner $s = (a : b : \frac{1}{2}c)$, $\frac{1}{2}P$ und $n = (b : c : \infty a)$, $\check{P} \infty$. Diese Krystalle erreichen eine Größe von 3 bis 4^{mm}. Je größer im Gemenge von Selen und Schwefel die Menge des letzteren ist, um so mehr nimmt die Neigung zu, oktaëdrische Formen zu bilden; und wenn die procentische Menge des Schwefels nahe $\frac{2}{3}$, die des Selen nahe $\frac{1}{3}$ beträgt, so bilden sich nur oktaëdrische Krystalle. Die Form des in geringerer Menge die Mischung constituirenden Selen wird demnach hier durch die überwiegende Menge des Schwefels bedingt. Es erinnert dies an ein ähnliches Verhalten von Kieselsäure und Mangansuperoxyd in den Krystallen des Braunit's. Wenngleich nämlich weder das Mangansuperoxyd in den Formen des Quarzes (oder des Tridymits), noch die Kieselsäure in denjenigen des Pyrolusit's (oder des Polianit's) bekannt ist, so tritt dennoch in gewissen Varietäten des Braunits (und zwar in denjenigen von S. Marcel 1 Mol. Si O_2 neben 3 Mol. Mn O_2) eine kleinere Menge von Kieselsäure neben einer überwiegenden Menge von Mangansuperoxyd ohne Formänderung ein (s. G. Rose, d. Ann. Bd. CXXI, S. 318).

Noch bekannter sind ähnliche Thatsachen bei den schwefelsauren Salzen. Obgleich Eisenoxydul und Magnesia isomorphe Körper sind (z. B. als Carbonate), so krystallisirt ersteres als Eisenvitriol mit 7 Mol. Wasser im monoklinen

System, die Magnesia hingegen als Bittersalz gleichfalls mit 7 Mol. Wasser im rhombischen. Krystallisiren aber beide Salze zusammen, so bestimmt das in überwiegender Menge vorhandene die Krystallform und nöthigt gleichsam das in geringerer Menge vorhandene Salz, in einer ihm an und für sich fremden Form zu krystallisiren (s. Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, S. 96).

XIII. *Ueber elektrische Spitzenwirkung; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Akad. Juli 1869.)

Es ist — so erscheint es — ein allgemein zugegebener, oder wenigstens nicht eigends widerlegter Satz, den namentlich Saxtorph in seiner *Elektricitätslehre*, Bd. 1, S. 308 umständlich behandelt hat, daß eine geladene Flasche sich durch eine Spitze, nicht in Funken entladen lasse, sondern durch dieselbe nur eine stille Entladung in Büschelform erhalten werden könne. Dieser Satz bedarf aber, nach meiner Erfahrung, einer mehrfachen Einschränkung.

Zunächst finde ich, daß er nur richtig ist, wenn die Spitze, welche durch einen Draht mit dem äußeren Beleg der Flasche verbunden worden, langsam dem Knopf derselben genähert wird. Geschieht es einigermaßen rasch, so bekommt man einen compacten Entladungsfunken und zwar einen recht ansehnlichen, wenn der Knopf der Flasche negativ elektrisch war. Im umgekehrten Fall ist der Funke kleiner, kann auch wohl manchmal ganz ausbleiben.

Besser und mehrfach modificirt, läßt sich dieser Versuch mit Hülfe der Holtz'schen Maschine anstellen. Jedoch ist dabei nicht zu übersehen, daß wenn man, wie gewöhnlich, eine oder zwei mit der Maschine verbundene Flaschen ab-

wechselnd ladet und entladet, der Proceß ein etwas verwickelter ist, indem nicht allein die *Entladung*, sondern auch die *Ladung* von der Gestalt und dem gegenseitigen Abstand der Elektroden abhängt.

Endigen beide Elektroden in Spitzen und stehen sie etwa 15 Mm. auseinander, so bekommt man keine Funken zwischen ihnen, nicht weil die mit ihnen verbundenen Flaschen sich unsichtbar *entladen*, sondern weil sie so gut wie gar nicht *geladen* werden, wovon man sich, wenn man sie einzeln durch einen Metallbogen schließt, leicht überzeugen kann. Die Elektrizität der Maschine geht also in diesem Fall direct zwischen den Elektroden über, ohne in die Flaschen einzutreten. Je *dünn*er die Glaswand der Flaschen ist, je *eher* werden sie geladen; aber immer giebt es einen Abstand zwischen den Elektroden, bei welchem sie *angesehen* bleiben.

Ueberhaupt ist es wohl allgemeine Regel, daß die Stärke der Ladung, welche die mit den Elektroden der Maschine verbundenen Flaschen annehmen, abhängig ist von einem gewissen Widerstand, der sich dem Uebergange der Elektrizität zwischen den Elektroden entgegengestellt, und davon rührt es ohne Zweifel zum Theil her, daß, wenn diese in großen Kugeln endigen, die Entladungen kräftiger sind als bei kleinen Kugeln.

Bei Spitzen treten indeß noch eigenthümliche Erscheinungen auf.

Wenn dieselben einen gegenseitigen Abstand von etwa 15 Mm. haben, so erfolgt, wie eben gesagt, keine Funken-Entladung. Schiebt man sie nun näher zusammen, so sollte man meinen, man vermindere den Widerstand zwischen ihnen, befördere also den büschelförmigen Uebergang der Elektrizität: allein statt dessen bekommt man in schneller Folge hellleuchtende Fünkchen, die große Aehnlichkeit mit kleinen Inductionsfunken haben.

Andererseits wenn man die negative Spitze durch eine kleine Kugel, z. B. eine von 14 Mm. Durchmesser, ersetzt, sollte man meinen, man vergrößere den Widerstand zwischen

den Elektroden, verstärke also die Ladung der Flaschen und erhalte demgemäss längere und kräftigere Entladungsfunken.

Allein gerade das Gegentheil ist der Fall. Die Funken haben kaum eine Länge von 4 bis 5 Mm. Die Kugel mag die positive oder negative Elektrode bilden.

Ueberhaupt habe ich auf diese Weise mittelst der Influenzmaschine keine längeren, oder kaum so lange und kräftige Funken aus einer Spitze erhalten, als eine einzeln geladene Flasche liefert, wenn man ihrem negativen Knopf rasch eine mit dem äusseren Beleg verbundene Spitze nähert.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn man in die Bahn des Stromes der Maschine noch eine *zweite Luftstrecke* einschaltet, die durch *Kugeln* begrenzt ist.

Früher bediente ich mich dazu der in den Monatsberichten von 1867 (S. 809) ¹⁾ beschriebenen Hülfskugel, welche mittelst eines Stiftes in dem Gestell der Maschine befestigt wurde.

Die neuere Maschine des Hrn. Holtz, die ich seit einiger Zeit vorzugsweise zu meinen Untersuchungen gebrauche, erlaubt diese Befestigungsweise nicht, da sie bekanntlich nur eine einseitige Axe besitzt, welche vorn Alles frei läßt, bis auf die beiden Stützen, welche die Elektroden tragen.

Ich habe daher die erwähnte Hülfskugel ersetzt durch ein bewegliches Stativ, welches zwischen die Elektroden gestellt werden kann.

Dieses Stativ trägt auf einer isolirenden Säule, die sich verlängern und verkürzen läßt, eine horizontal durchbohrte Kugel und in dieser Durchbohrung einen kurzen Stift, auf welchen, je nach Erforderniss, spitze Hohlkegel oder Kugeln aufgesteckt werden können. Mittelst dieser kleinen Vorrichtung lassen sich Einschaltungen aller Art mit grosser Leichtigkeit bewerkstelligen.

Zu vorerwähntem Zweck stecke ich nun auf das eine Ende des horizontalen Stiftes einen spitzen Hohlkegel und auf das andere eine Kugel von 24 Mm. Durchmesser und

1) Annal. Bd. 134, S. 9.

gebe dem Stativ eine solche Stellung, daß der Kegel der ebenfalls in einem Kegel endigenden positiven Elektrode, und die Kugel der mit einer gleichen Kugel versehenen negativen Elektrode gegenübersteht, folglich in der ersten Luftstrecke Kegel oder Spitzen, und in der zweiten, Kugeln einander zugewandt sind.

Bringt man nun zuvörderst die Kugeln mit einander in Berührung und giebt den Spitzen einen gegenseitigen Abstand von 12 bis 14 Mm., so erhält man zwischen ihnen, sobald man die Maschine in Thätigkeit setzt, die kleinen Funken, von denen vorhin die Rede war.

Zieht man hierauf die Kugeln langsam auseinander, so sieht man, daß diese Funken bedeutend an Helligkeit zunehmen und darin fortfahren, bis die Kugeln, zwischen denen natürlich auch Funken überspringen, einen gegenseitigen Abstand von etwa einen Zoll erreicht haben. Bei fernerer Vergrößerung dieses Abstandes sieht man die Funken zwischen den Spitzen an Helligkeit abnehmen, sogar schwächer werden als sie anfänglich waren, und zugleich hört man an dem zischenden Geräusch, daß in beiden Luftstrecken die Funken untermischt sind mit Büscheln.

Bei noch weiterer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Kugeln wechseln in beiden Luftstrecken Funken und Büschel mit einander ab; und endlich kommt ein Punkt, von dem ab alle Funken verschwinden und nur noch Büschel und Glimmlicht in beiden Luftstrecken auftreten.

Größere Kugeln, z. B. von 39 Mm. Durchmesser, muß man etwas weiter auseinander ziehen, um die Funken verschwindend zu machen; sonst sind die Erscheinungen denen bei kleineren Kugeln ähnlich.

Immer sind dabei die *Entladungsweisen* in beiden Luftstrecken einander gleich, man mag Funken erhalten oder nicht, rein oder untermischt. Niemals habe ich den Fall beobachten können, daß in der einen Luftstrecke Funken, und in der anderen Büschel erschienen wären.

In dem eben beschriebenen Versuch wurde der Abstand zwischen den Spitzen constant gehalten.

Man kann ihn aber auch vergrößern, sobald man dem Abstand zwischen den Kugeln eine entsprechende Gröfse giebt, und dabei zeigt sich dann, dafs die Funken eine ganz überraschende Länge erlangen können.

Ich habe nicht allein aus den erwähnten Hohlkegeln, sondern aus den feinsten Nadelspitzen Funken von *drei Zoll Länge* hervorschiefsen gesehen, wenn zugleich die Kugeln einen Abstand von einem Zoll besaßen. Sie waren heller als die Funken zwischen letztere, aber ihr eigenthümlich knarrend zischendes Geräusch zeigte, dafs sie mit Büscheln untermischt waren.

Die zweite, von Kugeln begränzte Luftstrecke hat bei diesen Erscheinungen zunächst die Wirkung, dafs sie eine stärkere Ladung der Flaschen gestattet als zwischen blofsen Spitzen möglich ist; und es ist wohl klar, dafs, wenn in dieser Luftstrecke eine Funken-Entladung stattfindet, eine solche auch nothwendig in der anderen Strecke, in der zwischen den Spitzen, eintreten mufs, weil diese dadurch urplötzlich mit einer so grossen Elektricitätsmenge versehen werden, dafs sie gewaltsam ausbrechen mufs.

Allein die Funkenbildung zwischen den Kugeln ist wiederum abhängig von der Gröfse der Luftstrecke zwischen den Spitzen, und diese Abhängigkeit anzugeben, möchte wohl ein schwieriges Problem seyn.

Wie sehr die Funkenbildung bei diesen Versuchen von der relativen und auch absoluten Gröfse der beiden Luftstrecken abhängt, läfst sich in recht anschaulicher Weise darthun, wenn man den gegenseitigen Abstand der Elektroden, also die Summe der beiden Luftstrecken constant läfst, und blofs ihr relatives Verhältnifs durch Verschieben des beweglichen Stativs verändert.

Setzt man zuvörderst die Spitzen mit einander in Berührung, und giebt den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von etwa drei Zoll, so erhält man zwischen den letzteren die gewöhnlichen Funken.

Rückt man nun, durch Fortschieben des Stativs, die Spitzen etwas auseinander, auch nur eine halbe oder ganze

Linie, so verschwinden die Funken, und man erhält unter zischendem Geräusch in beiden Luftstrecken nur Büschel- und Glühlicht.

Dasselbe ist auch der Fall bei fernerer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Spitzen, bis dieser auf Etwas über zwei Zoll angewachsen, der Abstand zwischen den Kugeln also auf ungefähr einen Zoll herabgekommen ist. Dann treten wiederum helle Funken auf, und zwar, wie immer, in beiden Luftstrecken, zwischen den Spitzen noch hellere und compactere als zwischen den Kugeln.

Ueber diese Gränze hinaus verschwinden die Funken abermals, um einem zischenden Büschel Platz zu machen, und dieser hält sich bis endlich, durch das fortgesetzte Verschieben des Stativs, die Kugeln mit einander in Berührung kommen und folglich die eine Luftstrecke annullirt wird.

Dies ist der Vorgang, wenn, wie gesagt, die eine der Luftstrecken nur durch Spitzen, und die andere nur durch Kugeln begränzt ist. Dreht man das Stativ um 180°, so daß in beiden Luftstrecken der Spitze eine Kugel gegenübersteht, so bekommt man in keinem Falle Funken, die Kugeln mögen positive oder negative Elektricität ausströmen.

Je nach der GröÙe der Kugeln und der GröÙe des gegenseitigen Abstandes, den man ihnen anfänglich giebt, wenn die Spitzen einander berühren, sind die Erscheinungen etwas verschieden, jedoch in ihrem Gange ähnlich. Je kleiner dieser anfängliche Abstand ist, desto mehr müssen die Spitzen auseinander gebracht werden, um die Funken zu vernichten.

Es macht auch im Allgemeinen keinen Unterschied, ob die durch Kugeln begränzte Luftstrecke auf Seite der negativen oder positiven Elektrode liegt.

Es ist indess zu bemerken, daß wenn sie auf Seite der positiven Elektrode liegt, diese Elektrode um ein Gewisses kürzer gemacht ist als die negative, und der gegenseitige Abstand der Kugeln für den anfänglichen Fall, daß die Spitzen sich berühren, eine gewisse GröÙe hat (etwa 1½ Zoll) die sonderbaren, bei Tageslicht kaum sichtbaren Funken

zum Vorschein kommen, welche neuerlichst Hr. Riefs entdeckt, und *schwache Funken* genannt hat¹⁾, die aber sogleich in hellleuchtende übergehen, so wie man den gegenseitigen Contact der Spitzen unterbricht.

Offenbar kann aus einer Spitze kein Funke hervorbrechen, wenn nicht zuvor das bekannte Zerstreuungsvermögen derselben auf irgend eine Weise unterdrückt worden ist. In den eben beschriebenen Versuchen mit zwei Lufts'recken, die man übrigens auch ohne Holtz'sche Maschine an einer gewöhnlich geladenen Leydner Flasche anstellen kann, wenn man derselben eine isolirte, abwärts in einer Kugel endende Nadel gegenüberstellt und dieser Kugel eine zweite, mit dem äußeren Belage verbundene Kugel nähert, wird diese Unterdrückung durch das plötzliche Ueberschlagen der Funken zwischen den Kugeln bewerkstelligt¹⁾.

Es giebt indess noch andere Methoden, die zu demselben Ziele führen. Eine der einfachsten und wirksamsten ist folgende:

Nachdem man bei der vorhin angewandten Vorrichtung die Luftstrecke zwischen den Kugeln annullirt hat, hält man eine Tafel von s. g. Kamm-Masse dicht vor der Nadelspitze, setzt die Maschine in Thätigkeit und zieht die Tafel hierauf rasch hinweg. Jedesmal wenn dieses geschieht, giebt die Nadel einen Funken, den ich auf diese Weise von mehr als drei Zoll Länge erhalten konnte, sobald sie die positive Elektrode bildete. Eine Glasscheibe, eine Holztafel, ja selbst eine isolirte Metallplatte wirkt ähnlich; nur muß sie immer

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 451.

2) Riefs erwähnt in seiner Elektricitätslehre, Bd. II, S. 558, Versuche, die ein Hr. Musgrave i. J. 1778 auf Veranlassung des Streites über die vortheilhafteste Gestalt der Blitzableiter angestellt hat. Diese Versuche streifen insofern an die hier beschriebenen, als dabei zwei durch eine Luftstrecke getrennte Conductoren angewandt wurden, von denen der zweite Funken auf eine Spitze aussandte, wenn er solche von dem ersten erhielt. Von der Wirkung zwischen zwei Spitzen ist aber nicht die Rede, und ebensowenig wird die Abhängigkeit der Erscheinungen von der absoluten und relativen Größe beider Luftstrecken in Betracht gezogen. Die Musgrave'schen Versuche machen also die gegenwärtigen durchaus nicht überflüssig.

einige Augenblicke vor der Spitze verweilen, ein bloßes rasches Durchschlagen der Luftstrecke mit der Tafel ruft in der Regel keinen Funken hervor. Einleuchtend ist, daß bei diesem Verfahren, sowohl das Vorhalten der Tafel, als das rasche Fortziehen derselben zur Funkenbildung mitwirken muß, ersteres, indem es die Elektrizität auf der Spitze zurückhält, letzteres, indem es sie plötzlich der anziehenden Wirkung der gegenüberstehenden Elektrode aussetzt.

Schon das bloße ruhige Vorhalten der Tafel, ohne Fortziehen derselben, ruft Funken hervor, wenn sie dabei der Nadelspitze nahe ist und zugleich nicht mehr als höchstens ein Paar Zoll über die Linie hinausragt, welche die Spitze mit der gegenüberstehenden Elektrode verbinden würde. Es schlagen dann fortwährend Funken über den Rand, selbst bei einer Metallplatte, jedoch bei dieser schwieriger als bei den übrigen Tafeln.

Diese Methode, welche begreiflich auch auf die durch die gemeine Elektrisirmaschine vereinzelt geladene Flasche anwendbar ist, bietet demnach den zweiten oder, wenn man will, den dritten Fall dar, in welchem der von Saxtorph behandelte Satz nicht gültig ist.

Was übrigens in dem Bisherigen von den Flaschen-Entladungen gesagt ist, das gilt im Ganzen auch von den Entladungen, welche man bekommt, wenn man die Influenzmaschine mit großen Conductoren versieht. Nur muß man, da auf solchen Conductoren die Elektrizität keine Verdichtung erfährt, also starke Neigung zum Entweichen hat, die Elektroden in großen Kugeln (von 40 Mm. Durchmesser etwa) endigen lassen und wenigstens 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll auseinander ziehen. Sonst häuft sich wenig Elektrizität auf diesen Conductoren an und die Anwesenheit derselben hat nur geringen Einfluß auf die Entladungsweise zwischen den Elektroden, welche fast in derselben Form wie ohne sie erfolgt.

Unter den genannten Umständen aber bekommt man mit den Conductoren wahrhafte Funken, die sich gegen

Spitzen genau so verhalten, wie die Entladungsfunken der Flaschen.

Man kann sie übrigens den Flaschenfunken beliebig nähern, wenn man sich der linsenförmigen Conductoren bedient, welche ich in den Monatsberichten von 1867 (S. 297) ¹⁾ beschrieben habe. Je näher man zwei solche Conductoren einander gegenüber aufstellt, jemehr man also den auf ihnen angehäuften Elektricitäten Gelegenheit giebt, verdichtend auf einander einzuwirken, desto mehr werden diese Funken den compacten Entladungsfunken der Flaschen ähnlich.

XIV. *Ueber Aetzfiguren und Asterismus am Doppelpath; von Dr. Heinrich Baumhauer.*

In einer im Decemberheft v. J. dieser Annalen enthaltenen Mittheilung gab ich an, daß geätzte Hauptrhomboëderflächen von Kalkspath zuweilen eine Structur zeigen, welche die Zusammensetzung des ganzen Krystalls aus kleinen Rhomboëdern erkennen lasse. Auf der beigegeführten Abbildung hatten die kleinen Rhomboëder die Lage, daß eine Kante der hervortretenden Rhomboëderecken nach dem Scheiteleck des ganzen Krystalls gerichtet war. Fortgesetzte Beobachtungen haben mich nun gelehrt, daß dabei durch die mikroskopische Betrachtung eine kleine optische Täuschung untergelaufen ist. Die geätzten Flächen verhalten sich nämlich im durchfallenden Lichte wie die bekannten Lithophanien, wobei das Vertiefte erhaben und das Erhabene vertieft erscheint. Es liegen also die als erhöht betrachteten Rhomboëderecken in Wirklichkeit vertieft, wodurch sich das wahre Structurbild gegen den Scheitel des ganzen Krystalles einfach umkehrt. Die vertieften Ecken entstehen aus anfangs gebildeten dreiseitigen Vertiefungen. Daraus erklärt

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 132.

sich auch leicht, weshalb der Asterismus unter beiden Strukturverhältnissen wesentlich derselbe ist.

Etwas Bestimmtes über die relative Lage der hervorstehenden Ecken anzugeben, ist zum mindesten sehr schwer. Die Concentration der Säure und die Dauer ihrer Einwirkung sind nämlich von Einfluss auf die Winkel derselben, so dass, abgesehen von den optischen Schwierigkeiten, eine krystallographische Bestimmung fast unmöglich erscheint.

In einem der folgenden Hefte werde ich die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über Aetzfiguren und Asterismus mittheilen.

XV. *Ueber eine neue fluorescirende Substanz; von John Parnell.*

(*Phil. Magaz.* 1869, August p. 137.)

Wenn Anilin mit Quecksilberchlorid erhitzt wird, so bildet sich, aufser Anilinroth, in nicht unbeträchtlicher Menge eine Substanz, welche eine so merkwürdige Fluorescenz besitzt, dass ich, da ich noch keine Notiz über sie habe finden können, nur glauben kann, sie sey bisher unbeachtet geblieben. Die durch den erwähnten Proceß erhaltene rohe Masse, zerrieben, mit Wasser gemischt und mit Aether gewaschen, giebt eine ätherische Lösung, welche im concentrirten Zustand eine Fluorescenz zeigt, die, glaube ich, von der keines bekannten Körpers übertroffen wird¹⁾. Auf diese Weise backt jedoch die Substanz leicht zusammen, so dass es schwer hält die besagte Substanz, welche ich *Fluoranolin* nennen will, vollständig auszuziehen. Eine bessere Methode scheint die zu seyn, dass man die rohe Masse

1) Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die neue grün fluorescirende Flüssigkeit zu untersuchen, welche kürzlich Hr. Würtz durch einen ganz anderen Proceß erhalten hat.

in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, Ammoniak in Ueberschuß hinzusetzt, und dann mit Aether wäscht. Die so erhaltene ätherische Lösung muß wiederholt mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr nelkenroth wird. So gereinigt besitzt sie eine grünlich gelbe Farbe und zeigt eine grüne Fluorescenz. Läßt man sie freiwillig eintrocknen, so besteht der Rückstand aus zwei amorphen Substanzen, einer rothen und einer orangefarbenen, welcher letzterer die Fluorescenz anzugehören scheint. Es ist mir bisher nicht gelungen, die rothe Substanz vollständig zu entfernen, allein es glückt in großem Maasse, wenn man die ätherische Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wäscht (welche das rohe Fluoranilin vollständig auszieht), mit Zink reducirt, Ammoniak in Ueberschuß zusetzt, mit Aether auszieht, und erforderlichenfalls den Proceß wiederholt. Aus Anilinroth, welches die HH. Maule und Nicholson durch einen mir unbekannten Proceß dargestellt hatten, wurden an 10 Proc. rohes Fluoranilin gewonnen. Wenn man die ätherische Lösung des Fluoranilins freiwillig verdunsten läßt, bis aller Aether davon gegangen ist, und sie dann im Wasserbade erhitzt, um den kleinen Rückstand von Wasser auszutreiben, so entwickelt sich ein starker Pfeffermünz-Geruch. Verstärkt man die Hitze, so verflüchtigt sich eine Substanz, die zu einer dunkelbraunen, in Aether unlöslichen Masse erstarrt, und bei noch fernerer Erhitzung entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure.

Das Fluoranilin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem jedoch etwas löslich, und fällt beim Erkalten daraus nieder. Es ist löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure (zur Unterscheidung von Chrysanilin) Schwefelsäure und Essigsäure, fluorescirende Lösungen mit ihnen bildend; es wird nicht vom Schwefel-Ammonium angegriffen, aber ein wenig von unterchlorigsaurem Kalk. Die alkoholische Lösung ist viel dunkler als die ätherische, und nicht so fluorescirend; allein ein Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des Fluoranilin in Chlorwasserstoffsäure verstärkt

die Fluorescenz; und in der That wurde ich zuerst auf diese Substanz aufmerksam, als ich jene Säure zu einer alkoholischen Lösung von Anilinroth hinzusetzte. Die Fluorescenz dieser Substanz ist sehr merkwürdig. Wenn ein durch eine Quarzlinse konisch gemachtes Bündel Sonnenlicht auf eine concentrirte ätherische Lösung geworfen wird, so werden alle Strahlen, welche Fluorescenz zu entwickeln vermögen, an der Oberfläche absorbirt, so daß kein Lichtkegel in der Flüssigkeit sichtbar ist; allein in einer verdünnten Lösung entsteht ein glänzender grüner Kegel. Die Farben der ätherischen Lösung und deren Fluorescenz haben eine merkwürdige Aehnlichkeit mit denen des Uranglases, jedoch mit dem Unterschied, daß, wenn man das Fluorescenzlicht in einem Spectroskop untersucht, das Spectrum des Fluoranilins sich continuirlich erweist, während bekanntlich das des Uranglases discontinuirlich ist.

Nachschrift.

Seit der Abfassung des obigen Aufsatzes hat der Verf. in dem mit Zinnchlorid dargestellten Anilinroth eine andere dem Fluoranilin verwandte fluorescirende Substanz entdeckt. Das Fluorescenzspectrum besteht aus Roth, einer sehr hellen grünen Zone und nur etwas Blau. Für das unbewaffnete Auge hat die Fluorescenz eine kalte blaue Farbe.

1870.

A N N A L E N

No. 3.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIX.

1. Ueber den Gang elektrischer Inductions- und Disjunctions-Ströme durch Gase von verschiedener Dichtigkeit und zwischen Polen von verschiedener Form; von E. Edlund.

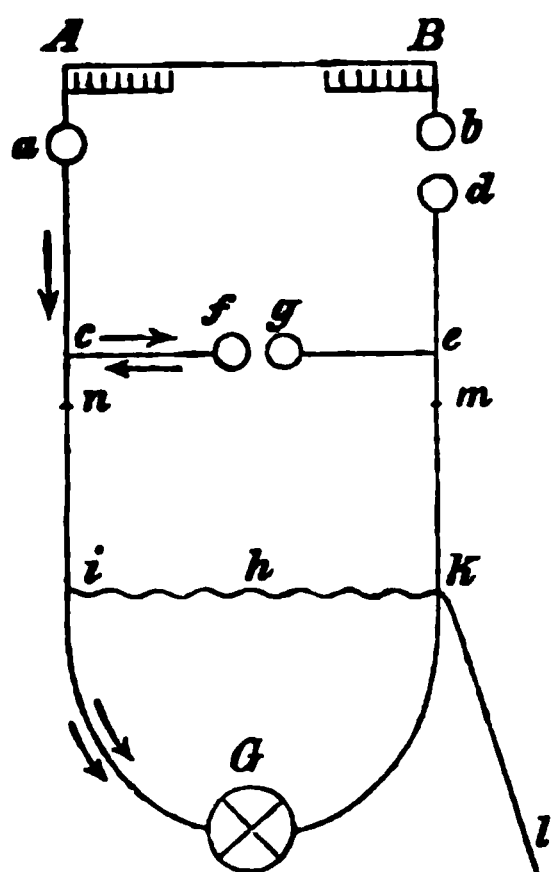
(Vorgetragen in der k. schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. October 1869.)

1. **D**er Kürze wegen werde ich in dem Folgenden für die Ströme, welche in dem galvanischen Lichtbogen oder in dem elektrischen Funken entstehen, die Benennung elektrische Disjunctions-Ströme anwenden, und im Zusammenhang hiermit die Kraft, welcher dieselben ihren Ursprung verdanken, die elektromotorische Kraft der Disjunction nennen. Dieser Name deutet darauf hin, daß zum Hervorbringen dieser Ströme die Leitung abgebrochen seyn muß, damit ein Lichtbogen oder Funken entstehen könne, so wie auch, daß die Pole, zwischen denen das Licht-Phänomen gebildet wird, mechanisch zerrissen werden.¹⁾

Bei der Untersuchung benutzte ich dieselbe Elektrophor-Maschine, die bei meinen frühern Versuchen über diese Ströme angewandt wurde. Mit der Kugel *a* (siehe nachstehende Figur), auf dem einen Einsauger, ist ein isolirter Kupferdraht *ac* direct verbunden, dagegen schließt

1) Im Nachfolgenden werde ich den Ausdruck »Zerreißung der Pole« anwenden, um die ganze mechanische Arbeit, die der Strom im Funken verrichtet, zu bezeichnen, obgleich diese Arbeit nicht allein zur Zerreißung der Pole, sondern auch, um den abgerissenen Partikeln ihre Geschwindigkeit zu geben, die Luftmassen in Bewegung zu setzen, u. a. verwendet wird.

der isolirte Kupferdraht *de* mit einer Messingkugel in der Nähe von *b*. Von *c* und *e* gehen isolirte Leitungsdrähte zu den Kugeln *f* und *g*. Zwei andere Leitungsdrähte gehen von den Punkten *c* und *e* zum Galvanometer *G*, von welchem Instrument ich schon früher eine Beschreibung gegeben. Die Brücke *h*, welche aus einem Neusilberdrahte besteht, verbindet die Punkte *i* und *k* mit einander; *l* ist ein Ableitungsdraht zur Erde und *m* ein, aus einem feinen Neusilberdrahte bestehender Rheostat. Die Ausschläge, welche die Galvanometer-Nadel zeigt, wenn die Maschine in Wirksamkeit gesetzt ist, werden durch drei verschiedene Ströme verursacht, näm-



lich: 1) den Theil des Entladungsstroms der Maschine, welcher durch die Galvanometer-Rolle geht, 2) den Disjunctions Strom, welcher in dem Funken zwischen *f* und *g* entsteht, und 3) durch die Inductions-Ströme, welche bei der Entladung in der Galvanometer-Rolle hervorgebracht werden. Was den ersten Strom betrifft, so ist derselbe unter gewöhnlichen Verhältnissen im Vergleich zu den übrigen so unbedeutend, daß man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht. Dagegen giebt der Disjunctions-Strom einen bedeutenden Ausschlag; aber dieser wird im hohen Grade vermindert, wenn die Inductions-Ströme von der Galvanometer-Rolle den Funken zwischen *f* und *g* durchlaufen. Wie ich schon in einem vorhergehenden Aufsatze gezeigt habe ¹⁾, wirkt nämlich der Funke wie ein elektrisches Ventil, das ist: er läßt den einen der beiden gleich großen, aber in entgegengesetzter Richtung gehenden In-

1) »Oefversigt af Vet. Academiens Förhandl.« 1868. p. 457. Pogg. Ann. Bd. 136, S. 337.

ductions-Ströme in gröfserer Portion durchgehen als den andern. Der hierdurch entstehende Unterschied der beiden Inductions-Ströme wirkt deshalb auf die Magnetnadel ein, und diefs geschieht immer auf eine solche Weise, dafs der vom Disjunctions-Strome verursachte Ausschlag vermindert wird. Will man also die Gröfse der Disjunctions-Ströme unter verschiedenen Verhältnissen untersuchen, so mufs man die Versuche so anordnen, dafs die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel so viel wie möglich aufgehoben wird. Diefs läfst sich am leichtesten dadurch zu Stande bringen, dafs eine Brücke zwischen den Punkten i und k gelegt wird. Dann geht nur ein Theil des Entladungsstromes von der Maschine durch die Galvanometer-Rolle, und die Induction wird aus diesem Grunde schwächer; überdiefs gehen von den beiden entgegengesetzten Inductions-Strömen gleiche Theile durch die Brücke, wodurch ihre Wirkung auf die Magnetnadel aufgehoben wird. Nur der Theil der beiden Ströme, welcher durch den Funken geht, kann eine Wirkung auf die Magnetnadel ausüben. Damit dieser Theil so gering wie möglich werden möge, mufs der Widerstand in der Brücke im Verhältnifs zu dem im Rheostat und im Funken zusammen geringe seyn. Aber in demselben Maafse wie der Widerstand in der Brücke vermindert wird, wird auch der Ausschlag des Disjunctions-Stromes verringert, weil dieser dann seinen Weg mehr und mehr durch die Brücke statt durch das Galvanometer nimmt. Der Widerstand in der Brücke darf deshalb nicht geringer gemacht werden, als dafs die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel eben gerade unmerklich wird.

Nach angestellten Versuchen ergab es sich, dafs ein Neusilberdraht von 27 Centimeter Länge und 0,7 Millimeter Durchmesser diese Bedingungen erfüllte, und derselbe wurde deshalb als Brücke vor das Galvanometer gesetzt. Dafs die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel hierdurch unmerkbar wurde, liefs sich auf folgende Art beweisen: Eine Inductions-Rolle (R), genau von derselben Be-

schaffenheit, wie die Galvanometer-Rolle, wurde in die Leitung zwischen m und k eingefügt, und vor dieselbe als Brücke ein Neusilberdraht, von derselben Länge und demselben Durchmesser wie der vorige, gesetzt. Die Galvanometer-Rolle und die Rolle R befanden sich also beide in gleicher Lage: sie mußten gleich große Inductions-Ströme hervorbringen, und von diesen mußten gleich große Theile die respectiven Brücken durchgehen. Kann es also bewiesen werden, daß die Inductions-Ströme von der Rolle R keinen Einfluß auf den Ausschlag der Magnetnadel haben, wenn die Brücke sich vor der Rolle befindet, so gilt dieser Beweis auch für die Galvanometer-Rolle. Von den angestellten Beobachtungen mögen hier folgende angeführt werden, wobei noch zu bemerken ist, daß der Widerstand in den Leitungsdrähten und im Funken im Verhältniß zu dem in der Rolle und in dem ebengenannten Neusilberdrahte so groß war, daß man auf letzteren keine Rücksicht zu nehmen brauchte.

Versuch 1. Der Neusilberdraht in der Leitung zwischen m und k . Wenn die Maschine in Bewegung gesetzt war, erhielt man folgende Ausschläge:

$$\begin{array}{r} 35,5 \text{ Scalentheile} \\ 35,5 \\ \hline \text{Mittel} \quad 35,5. \end{array}$$

Versuch 2. Die Rolle R in der Leitung zwischen m und k , so daß der Neusilberdraht die Brücke zu derselben bildete.

$$\begin{array}{r} \text{Ausschläge:} \\ 35,8 \\ 37,6 \\ \hline \text{Mittel} \quad 36,7. \end{array}$$

Versuch 3. Um nachzusehen, ob irgend eine Veränderung in der Maschine vorgegangen, wurde der erste Versuch wiederholt.

$$\begin{array}{r} \text{Ausschläge.} \\ 34,3 \\ 37,3 \\ \hline \text{Mittel} \quad 35,8. \end{array}$$

Wenn die Rolle *R* mit der Brücke versehen war, wurde also kein Zeichen von Induction bemerkt. War dagegen die Brücke fortgenommen, so wurde der Ausschlag um mehr als die Hälfte verringert.

Nachstehende Versuche wurden auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden angestellt, nachdem der Widerstand im Rheostat verdoppelt war.

Versuch 4. Der Neusilberdraht in der Leitung.

Ausschläge:

20,5

21,5

21,5

Mittel 21,2.

Versuch 5. *R* nebst dem Neusilberdrahte eingesetzt der letztere als Brücke zu der ersteren.

Ausschläge:

21,6

20,5

Mittel 21,0.

Versuch 6. Derselbe Versuch wie No. 4.

Ausschläge:

22,8

22,1

Mittel 22,4.

Diese Reihe gab also dasselbe Resultat wie die erste.

Um die Beschaffenheit der elektromotorischen Kraft der Disjunction zu untersuchen, wenn der Funken sich in verschiedenen, mehr oder weniger verdünnten Gasen, bildete, wurde ein Glas-Cylinder, 12 Centimeter lang und 7,0 Centimeter im Durchmesser, angewandt. An den beiden Enden des Cylinders konnten Deckel von Messing luftdicht festgeschoben werden. In der Mitte jedes Deckels war eine Stopfbüchse, durch welche eine runde Messingstange luftdicht hin und her geschoben werden konnte. Auf den innern Enden dieser Messingstangen wurden die Polstücke, die bei den Versuchen angewandt wurden, festgeschoben.

Die äußern Enden waren mit Klemmschrauben zur Befestigung der Leitungsdrähte versehen, und die eine Stange war ihrer Länge nach in Millimeter getheilt, um den Abstand zwischen den Polen zu bestimmen. Die Messingstangen waren von den Deckeln und den Stopfbüchsen isolirt. Auf dem einen dieser Messingdeckel war eine, mit einem Hahn versehene Messingröhre festgeschroben, welche an dem andern Ende mit einem Schraubengewinde, das zu einer Luftpumpe paßte, versehen war. Die Röhre war rechtwinklich gebogen, so daß der Glas-Cylinder bei den Versuchen eine horizontale Lage hatte.

Um mich zu überzeugen, ob die Brücke gehörigen Dienst leistete, wenn der Funken sich in verdünnter Luft bildete, wurde der Glas-Cylinder zwischen die Punkte *c* und *e* gesetzt, und die Luft bis zu einem Drucke von 15 Millimeter ausgepumpt. Der Funke bei *fg* bildete sich also nun in verdünnter Luft.

Versuch 7. Der Neusilberdraht in der Leitung.

Ausschläge:

15,7

15,7

Mittel 15,7.

Versuch 8. *R* nebst dem Neusilberdrahte eingesetzt, der letztere als Brücke zu der ersteren.

Ausschläge:

13,8

13,0

Mittel 13,4.

Versuch 9. Gleich. mit No. 7.

Ausschläge:

12,0

12,7

15,5

Mittel 13,4.

Eine deutliche Wirkung der Inductions-Ströme konnte also nicht beobachtet werden, und dasselbe Verhältniß fand

auch statt, wenn die Luft bis zu einem Drucke von 6 Millimeter ausgepumpt wurde. Bei allen nachfolgenden Versuchen blieb die Brücke auf derselben Stelle vor dem Galvanometer stehen. Die erhaltenen Ausschläge waren also unabhängig von den Inductions-Strömen der Galvanometer-Rolle. Wenn im Folgenden nichts anders angegeben wird, bestanden die Pole aus zwei gleich grossen Messingkugeln.

2. Vergleichung zwischen trockner und mit Feuchtigkeit gesättigter atmosphärischer Luft.

Die Luft wurde auf die Weise getrocknet, daß sie vor ihrem Eintritt in den Glaszylinder langsam durch zwei Glasgefäße, die mit von concentrirter Schwefelsäure durchdrungenen Bimsteinstücken gefüllt waren, und darauf durch eine mit Chlorcalcium angefüllte Röhre geleitet wurde. Ge- feuchtet wurde die Luft dadurch, daß sie eine längere Glasröhre, welche in Wasser getränkte Papierstücke enthielt, durchgehen mußte.

Versuch 10. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft im Glaszylinder.

Ausschläge:

36,8

37,3

42,3

40,3

Mittel 39,2.

Versuch 11. Trockne Luft.

Ausschläge:

49,7

52,0

53,0

Mittel 51,6.

Versuch 12. Gleich mit No. 10.

Ausschläge:

41,8

44,3

39,6

Mittel 41,9.

Unter etwas veränderten Verhältnissen gab eine andere Beobachtungsreihe folgende Resultate:

Versuch 13. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft.

Ausschläge:

35,8

35,3

38,3

Mittel 36,5.

Versuch 14. Trockne Luft.

Ausschläge:

44,5

42,0

42,0

Mittel 42,8.

Versuch 15. Gleich mit No. 13.

Ausschläge:

34,5

34,0

35,5

Mittel 34,7.

Der Ausschlag wird also in trockner Luft immer größer als in der, welche mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Auch wenn trockne Luft mit der Luft im Arbeitszimmer, die bei weitem nicht mit Feuchtigkeit gesättigt war, verglichen wurde, war der Ausschlag größer in der trocknen Luft. Bei einem Versuche hierüber erhielt man für die getrocknete Luft einen Ausschlag von 8, und für die nicht getrocknete einen Ausschlag von 6,1 Scalenthellen.

Es scheint nicht leicht zu seyn, die Ursachen vollständig darzulegen, warum man den größern Ausschlag erhielt, wenn der Funken in trockner Luft gebildet wurde. Folgender Umstand dürfte jedoch hierbei in Betracht zu ziehen seyn. Für die Funkenbildung in trockner Luft ist es erforderlich, daß die elektrische Dichtigkeit auf den Polflächen größer ist, als wenn die Luft feucht ist. Vor der Funkenbildung wächst die elektrische Dichtigkeit auf den Polflächen, bis

sie hinreichend groß ist, um die Luftschicht zwischen ihnen zu durchbrechen. In feuchter Luft erscheint deshalb der Funke früher bei geringerer elektrischer Dichtigkeit. Dadurch wird die Zerreibung der Polflächen geringer, welches eine Verminderung der elektromotorischen Kraft der Disjunction zur Folge hat. Da das Leitungsvermögen des Funkens ohne Zweifel von der Menge der losgerissenen Metallpartikel abhängig ist, so wird auch dieses dadurch geringer. Wenn nun zu gleicher Zeit eine Verminderung der elektromotorischen Kraft und des Leitungsvermögens stattfindet, falls die Luft feucht ist, so muß eine Abnahme in der Größe des Ausschlages daraus erfolgen. Das Verhältniß mit verdünnten Gasen scheint für dieselbe Erklärungsart zu sprechen.

Versuch 16. Der Glaszylinder wurde mit Kohlensäure gefüllt, ausgepumpt, und von neuem mehrere Male gefüllt, bis man sicher seyn konnte, daß er keine Luft mehr enthielt. Die Kohlensäure, welche aus Marmor und Salzsäure bereitet wurde, und bei angestellter Probe erwies, daß sie kaum merkbare Spuren von fremden Gasen enthielt, wurde vor ihrem Eintreten in den vorhin genannten Apparat getrocknet. Die Polkegel im Glaszylinder mußten nahe zusammengeschoben werden, weil der Funke sonst nicht überspringen wollte, da der Cylinder mit Kohlensäure angefüllt war. Dies ist die Ursache, daß die Ausschläge relativ klein wurden.

Mit Kohlensäure erhielt man nun folgende Ausschläge:

16,3
13,3
15,3
16,8
Mittel 15,4.

Versuch 17. Der Glaszylinder war mit Luft gefüllt, (nicht getrocknet).

Ausschläge:
6,2
6,2
7,2
Mittel 6,5.

Versuch 18. Gleich mit No. 16.

Ausschläge:

17,0

15,5

14,0

Mittel 15,5.

Einige andere Beobachtungen gaben dasselbe Resultat, nämlich einen bedeutend grössern Ausschlag für Kohlensäure als für Luft.

Versuch 19. Der Glaszylinder wurde mit Wasserstoff gefüllt, der vor dem Eintreten in den Cylinder getrocknet worden. Damit erhielt man folgende Ausschläge:

13,5

11,5

11,5

Mittel 12,2.

Versuch 20. Der Cylinder war mit Luft gefüllt.

Ausschläge:

6,0

5,5

5,7

Mittel 5,7.

Versuch 21. Gleich mit No. 19.

Ausschläge:

14,3

15,3

14,8

Mittel 14,8.

Auch mit Wasserstoff war der Ausschlag also bedeutend grösser als mit Luft. War dagegen der Cylinder mit Leuchtgas gefüllt, so wurde der Ausschlag nur unbedeutend grösser, als mit atmosphärischer Luft. Mit der ersteren Gas-mischung erhielt man den Ausschlag 13,5 und mit der letzteren 11,9.

3. Um die Abhängigkeit des Disjunctionsstromes von der Dichtigkeit des Gases, worin der Funken gebildet wird,

zu erforschen, wurden Versuche mit atmosphärischer Luft, Kohlensäure und Leuchtgas angestellt. Die beiden erstgenannten waren getrocknet, das letztere dagegen nicht. Nur die erhaltenen Mittelzahlen mögen hier angeführt werden.

Der Druck im Glaszylinder	1 Atm.	140 ^{mm}	80 ^{mm}	40 ^{mm}	20 ^{mm}	4 ^{mm}
Ausschläge	46,0	7,0	15,8	20,6	20,9	65,9
für atm. Luft	42,7	6,5	13,7	—	—	56,1
		6,3	13,7			
			17,4			
Mittel:	44,4	6,6	15,2	20,6	20,9	61,0.

Wenn der Druck von 1 Atmosphäre bis 140^{mm} vermindert wurde, nahm der Ausschlag von 44,4 bis 6,6 Scalentheilen ab, worauf er sich wieder erhöhte, bis er endlich für 4^{mm} Druck gröfser wurde, als für 1 Atmosphäre.

Die Versuche mit der getrockneten Kohlensäure führten zu einem analogen Resultate; der Ausschlag wurde am geringsten bei 140^{mm} Druck, worauf er wieder anfang zuzunehmen.

Der Druck im Glaszylinder	1 Atm.	140 ^{mm}	80 ^{mm}	40 ^{mm}	20 ^{mm}	7 ^{mm}
Ausschläge für Kohlensäure	23,6	3,4	15,1	7,0	11,9	15
		5,0	19,9	8,7	16,5	
Mittel:	23,6	3,2	17,8	7,9	14,2	15,0.

Bei Leuchtgas zeigte sich ebenfalls ein Abnehmen im Ausschlage, wenn der Druck vermindert wurde, obgleich die Variationen hier nicht so grofs wurden wie bei den beiden vorhergehenden Gasen. Für diese Gasmischung erhielt man folgendes Resultat:

Der Druck im Glaszylinder	1 Atm.	140 ^{mm}	80 ^{mm}	40 ^{mm}	20 ^{mm}	6 ^{mm}
Ausschläge	40,1	28,6	23,8	—	21,8	41,9
für Leuchtgas	39,2	27,1	26,3	24,9	25,0	49,3
Mittel:	39,7	27,9	25,1	24,9	23,4	45,6.

Dafs die Ausschläge erst ab- und hernach wieder zunehmen, wenn der Druck vermindert wird, deutet darauf hin,

dafs der Ursachen zu diesen Variationen mehre sind. Die Gröfse der Ausschläge ist von der elektromotorischen Kraft, von dem Leitungsvermögen des Funkens und seiner Dauer abhängig. Dafs die elektromotorische Kraft mit dem Drucke abnimmt, folgt daraus, dafs die Abreibung der Polflächen geringer wird, je nachdem das Gas sich verdünnt, weil die elektrische Dichtigkeit der Polflächen, die für die Funkenbildung erforderlich ist, mit dem Drucke vermindert wird ¹⁾. Wenn nun das Leitungsvermögen des Gases, wie wahrscheinlich ist, zunimmt, und die Dauer des Funkens wächst, wenn das Gas verdünnt wird, so enthält das gefundene Resultat, dafs die Ausschläge zuerst abnehmen und hernach wieder wachsen, eben nichts Unerklärliches. Es erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen, um mit Bestimmtheit entscheiden zu können, ob die angedeutete Erklärungsart annehmbar sey.

Im Zusammenhang hiermit wurden auch Versuche mit einigen »Geißler'schen« Röhren gemacht, um nachzusehen, ob man den Disjunctionsstrom darin wahrnehmen könnte. Drei derselben, wovon eine, der Aufschrift nach, Sauerstoff, eine andere Wasserstoff, und die dritte Chlor enthielt, zeigten ganz deutliche Ausschläge; wogegen eine andere, die Kohlensäure enthielt, so wie eine ohne Aufschrift, keinen gültigen Beweis für das Daseyn eines Disjunctionsstromes gaben.

4. Bekanntlich bringt der galvanische Strom in Volta's Lichtbogen eine stärkere Abreibung des positiven als des negativen Poles zu Stande. Wenn man zwei gleiche Pol-

1) In einem frühern Aufsatze habe ich ohne experimentale Beweise angenommen, dafs der elektrische Funke keiner bemerkbaren Veränderung unterworfen sey, wenn ein galvanischer Strom in der einen oder andern Richtung hindurchgeht, und auf diese Annahme habe ich eine Methode gegründet, die elektromotorische Kraft der Disjunction direct zu messen. Diese Annahme hat sich als unrichtig erwiesen. Der Funke erleidet eine bedeutende Veränderung durch den Durchgang des galvanischen Stromes, so dafs die erhaltenen Bestimmungen nur für den Fall, dafs ein galvanischer Strom den Funken durchläuft, als gültig angesehen werden können.

flächen zwischen denen die Entladung aus der Elektrophor-
maschine eine Zeit lang stattgefunden, genau betrachtet, so
ist es leicht, die positive Polfläche von der negativen zu
unterscheiden, weil die erstere mehr verändert erscheint, als
die letztere. Die positive Elektrizität ist also bei der Zer-
reibung am wirksamsten. Da die positive Elektrizität leicht
aus einer scharfen Spitze ausströmt, ohne dabei eine stär-
kere Zerreibung zu verursachen, so muß hieraus folgen, daß,
wenn der eine Pol aus einer Spitze und der andere aus
einer Planscheibe besteht, winkelrecht gegen die Entladungs-
richtung gestellt, die Zerreibung am stärksten wird, wenn
der positive Strom von der Scheibe zur Spitze geht. Wenn
die Entladung durch den Funken von der Scheibe zur Spitze
geht, ist es also zu erwarten, daß der Disjunctionsstrom
stärker werden müsse, theils, weil die elektromotorische Kraft
der Disjunction mit der Abreibung wächst, theils auch, weil
die Menge der von den Polen losgerissenen Partikel größer,
und deshalb das Leitungsvermögen des Funkens besser ist.

Um die Richtigkeit des hier Gesagten zu prüfen, wurde
auf der einen der beiden Metallstangen des Glaszylinders
eine runde Messingscheibe, 2,7^{mm} im Diameter, befestigt, und
auf dem Ende der andern Stange eine konisch scharf ge-
formte Spitze von Messing geschoben. Die Versuche wur-
den in einem mit Luft gefülltem Raume ausgeführt.

Versuch 22.

	Die Scheibe negativ.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	28,9	36,6	27,4
	27,9	34,1	25,9
	27,4	31,9	24,6
	24,0	34,1	25,4
Mittel:	27,1	34,2	25,8.

Versuch 23. Darnach wurden folgende Beobachtungen
angestellt, nachdem die Maschine etwas verändert, und die
Leitungen umgewechselt waren, so daß die Ausschläge nach
der entgegengesetzten Seite erfolgen mußten:

	Die Scheibe negativ.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	35,4	47,3	36,5
	34,7	46,3	36,7
	34,0	44,3	35,7
		42,0	36,2
<hr/>			
Mittel:	34,7	45,0	36,3.

Versuch 24. Die konische Messingspitze wurde entfernt, und an ihrer Stelle eine 3 Centim. lange Glasröhre, welche ein Platindraht von einem Millimeter im Durchmesser dicht umschloß, festgeschroben. Der Draht reichte gerade bis zu der Endfläche der Glasröhre. Hiermit wurden drei Versuchsreihen angestellt, wobei die Länge des Funkens 1, 2 und 3^{mm} war. Es ist hinreichend, hier nur die letzten Mittelzahlen anzuführen.

	Länge des Funkens.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	1 ^{mm}	12,0	8,1
	2 ^{mm}	26,2	19,2
	3 ^{mm}	47,5	37,6.

Aus den Versuchen 22 bis 24 geht mit Bestimmtheit hervor, daß die Disjunctionsströme am stärksten werden, wenn die positive elektrische Entladung von der Scheibe zur Spitze geht. Wie gesagt, ist die Ursache die, daß in diesem Falle die Zerreibung der Polflächen am stärksten ist. Es ist klar, daß der Unterschied zwischen den beiden Disjunctionsströmen geringer werden muß, wenn man statt einer Scheibe von Messing eine ähnliche von einem andern Metalle anwendet, welches leichter zu zerreiben ist, so daß die mechanische Arbeit, welche die Entladung verrichtet, um die Zerreibung zu bewerkstelligen, unbedeutender wird. Wenn man statt der Messingscheibe eine Quecksilberfläche anwendet, so besteht die mechanische Arbeit, welche die Entladung in den Funken verrichtet, größtentheils darin, den Quecksilberpartikeln ihre Geschwindigkeit bei der Trennung von der Fläche zu geben. Um dieses zu untersuchen, wurden folgende Versuchsreihen angestellt.

Versuch 25. Die vorhin benutzte konische Messingspitze wurde vertical über eine Porcellanschale, welche mit Quecksilber gefüllt war, gestellt. Das Quecksilber war durch einen Leitungsdraht mit dem Punkte *e* und die Spitze mit dem Punkte *c* verbunden. (Siehe die Figur S. 354). Hieraus ergaben sich folgende Resultate:

	Quecksilber positiv	Quecksilber negativ	Quecksilber positiv
Ausschläge im Mittel: }	37,2	43,0	40,1.

Hier war also der Ausschlag gröfser, wenn das Quecksilber negativ war; bei den vorhergehenden Versuchen war das Verhältniß umgekehrt. Die elektromotorische Kraft der Disjunction mufs also bei der Funkenbildung zwischen Quecksilberpolen geringer seyn, als zwischen Polen von Messing. Dieses wird durch nachfolgende zwei Versuchsreihen bestätigt.

Versuch 26. Die konische Messingspitze wurde entfernt, und eine Messingkugel, 17^{mm} im Durchmesser, eingesetzt, die, wie besondere Versuche zeigten, ungefähr gleich mit einer Scheibe von oben genannter Gröfse wirkte. Hierbei erhielt man in zwei von einander unabhängigen Beobachtungsreihen:

	Quecksilber negativ	Quecksilber positiv	Quecksilber negativ
Ausschläge im Mittel: }	51,8	35,9	51,9
	28,4	16,9	29,2.

Folglich wurden die Ausschläge bedeutend geringer, wenn der positive Entladungsstrom durch den Funken von der Quecksilberfläche zu der Messingkugel ging.

Gegen oben stehende Versuche könnte man die Bemerkung machen, dafs die Quecksilberfläche nicht ihre ebene Form beibehält, während der Funken überspringt, sondern sich in Form einer Spitze gegen den gegenüberstehenden Pol erhebt. Der geringere Ausschlag, wenn die positive Entladung von der Quecksilberfläche zur Kugel geht, würde also unter dieser Voraussetzung dadurch verursacht werden,

dafs die Entladung von der Spitze zur Kugel ginge. Aber eine solche Erhöhung der Quecksilberfläche konnte nicht wahrgenommen werden. Uebrigens würde der Ausschlag, wenn man auch annähme, dafs sich sogar eine Spitze von derselben Ausdehnung wie die Messingspitze bildete, nicht so geringe werden können, wie er sich erwies, falls die Entladung von dem Quecksilber zur Kugel ging, wenn man nicht zugleich auch annähme, dafs das Quecksilber selbst dazu mitwirke, den Ausschlag geringer zu machen. Diese Versuche zeigen nur, dafs die elektromotorische Kraft der Disjunction zwischen Quecksilberpolen geringer ist als zwischen Polen von Messing; aber das wirkliche Verhältnifs zwischen diesen Kräften kann durch dieselben nicht gefunden werden. Um das Verhältnifs, wenn beide Pole aus Quecksilber bestehen, zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Zwei mit Hähnen und Ablaufsröhren im Boden versehene Glasgefäße wurden mit Quecksilber gefüllt und so nebeneinander gestellt, dafs wenn die Hähne geöffnet wurden, die herausfließenden Quecksilberstrahlen so nahe an einander kamen, dafs ein Funke zwischen ihnen überspringen konnte. Das Quecksilber wurde in zwei abgeschiedenen Räumen eines darunter stehenden Glasgefäßes aufgefangen. Wenn das eine Gefäß mittelst eines Leitungsdrahtes mit dem Punkte *c* und das andere mit dem Punkte *e* verbunden war, erhielt man, sobald die Maschine in Bewegung kam, so deutliche Ausschläge, dafs über die elektromotorische Eigenschaft des Quecksilbers in fraglicher Hinsicht kein Zweifel obwalten konnte.

Dieselben Versuche wurden wiederholt, nachdem die Glasgefäße statt des Quecksilbers mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt waren. Obgleich ein schwacher Funken, der sehr gut im Dunkeln sichtbar war, zwischen den beiden Wasserstrahlen übersprang, wurden doch keine deutlichen Ausschläge, welche dem Disjunctionsstrom zugeschrieben werden konnten, bemerkt. Ungeachtet dieses negativen Resultates zweifle ich doch nicht daran, dafs das Wasser in

dieser Hinsicht elektromotorisch ist, obgleich die Mittel, die mir zu Gebote standen, nicht zweckmässig waren, um dieses zu zeigen.

5. In einem früheren Aufsatze habe ich bewiesen, dass, wenn die Inductionsströme, welche durch Elektro-Induction entstehen, Gelegenheit bekommen, einen elektrischen Entladungsfunken zu durchlaufen, diejenigen Ströme, welche den Funken in derselben Richtung wie der Entladungsstrom zu durchlaufen suchen, denselben am leichtesten zu durchdringen vermögen. Der Funke leistet also den Dienst eines elektrischen Ventils; von den beiden in entgegengesetzter Richtung gehenden Inductionsströmen wird derjenige in grösster Proportion durchgelassen, der in gleicher Richtung mit der elektrischen Entladung geht. Dass auch der andere Strom einigermaassen vorwärts kommt, kann man schon an dem Aussehen des Funkens wahrnehmen. Wenn die Inductionsrolle in die Leitung zwischen e und g gesetzt ist (siehe Figur S. 354), so wird der Funke matter, und kann nicht in gleich weitem Abstände zwischen den Kugeln durchschlagen, als wenn die Rolle entfernt ist; ein Beweis dafür, dass der Inductionsstrom, welcher beim Beginn des Funkens entsteht, und in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, wirklich den Funken zum Theil durchströmt. In diesem Falle wird also die Intensität des Funkens durch die Induction vermindert; seine Intensitätscurve wird gleichsam ausgeplattet. Wenn dagegen die Inductionsrolle ihren Platz zwischen e und h hat, wächst die Intensität des Funkens in Folge dessen, dass der Inductionsstrom, welcher beim Beginn des Funkens entsteht, nun denselben in gleicher Richtung mit der Entladung durchgeht; der Funke hat eine grössere Schlagweite, als wenn die Rolle entfernt ist, seine Intensität ist gewachsen. Nun könnte man möglicherweise behaupten, dass die Ursache, weshalb der Ausschlag des Disjunctionsstromes durch die Einsetzung der Inductionsrolle zwischen e und g oder zwischen e und h vermindert wird, nicht daher komme, dass derjenige Inductionsstrom, welcher gleiche Richtung mit der Entladung hat, den Funken in

größter Proportion durchläuft, sondern daß dieselbe darin zu suchen sey, daß die Intensitätscurve des Funkens eine Formveränderung erleidet, obgleich beide Inductionsströme gleich leicht dabei vorwärts kommen. Daß das Verhältniß so nicht seyn kann, ist leicht auf folgende Weise einzusehen:

Wir nehmen für einen Augenblick an, daß beide Inductionsströme in vollkommen gleicher Proportion den Funken durchlaufen; dann sind auch die durchgangenen Elektrizitätsmengen vollkommen gleich, die Inductionsrolle mag entfernt seyn, oder sich in der Leitung befinden. Also ist es ausschließlich die Veränderung in der Intensitätscurve des Funkens, wenn die Inductionsrolle zwischen e und g oder zwischen e und k eingesetzt ist, welche die Verminderung im Ausschlage des Disjunctionsstromes verursacht. Aber nun ist zu bemerken, daß die Intensität des Funkens wächst, wenn die Inductionsrolle zwischen e und k eingesetzt ist, wogegen dieselbe abnimmt, wenn die Rolle ihren Platz zwischen e und g hat. Zwei durchaus entgegengesetzte Veränderungen in der Intensität würden also beide dieselbe Wirkung verursachen, nämlich eine Verminderung im Ausschlage des Disjunctionsstromes. Dieses ist nur dadurch möglich, daß der Ausschlag, den der Disjunctionsstrom verursacht, wenn keine Induction stattfindet, ein wirkliches Maximum wäre, so daß eine Veränderung in der Form des Funkens auf der einen oder andern Seite den Ausschlag nicht vergrößern könnte. Daß dieser Ausschlag jedoch kein Maximum ist, folgt daraus, daß die Einsetzung der Inductionsrolle unter allen Verhältnissen den Ausschlag vermindert; der Abstand zwischen den Kugeln mag kürzer oder länger seyn, vor dem Galvanometer mag sich eine Brücke befinden oder nicht, die Ladungsflaschen mögen größere oder geringere Belegungen haben, so wie noch andere Umstände stattfinden, worauf die Form der Intensitätscurve des Funkens beruht. Hieraus folgt also, daß die beiden Inductionsströme nicht in gleicher Proportion den Funken durchlaufen können.

Aber man würde statt dessen sagen können, es sind

nicht diejenigen Inductionsströme, die den Funken in gleicher Richtung mit der Entladung durchdringen, welche am leichtesten und in größter Proportion vorwärts kommen, sondern dies ist der Fall mit den Strömen, die in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung und folglich in gleicher Richtung mit dem Disjunctionsstromen gehen. Diese letzteren addiren sich freilich zu dem Disjunctionsstromen und bewirken dadurch eine Verstärkung des Ausschlages, aber sie bringen anderseits eine so bedeutende Verminderung in der Zerreibung der Pole hervor, daß der Ausschlag im Ganzen dadurch abnimmt. Man kann mehrere Beweise für die Ungereimtheit dieser Behauptung anführen. Am leichtesten wird jedoch diese Sache durch folgende Versuche abgemacht.

Wir nehmen für den Augenblick an, daß derjenige Inductionsstrom, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung oder in gleicher Richtung mit dem Disjunctionsstromen geht, am leichtesten den Funken durchdringe, und auf die eben genannte Weise die beobachtete Verminderung im Ausschlage bewerkstellige. Man kann, um eine bessere Einsicht in dieses Verhältniß zu gewinnen, sich die Sache auf folgende Art vorstellen. Der genannte Inductionsstrom verursacht eine Zerreibung der Polflächen, und dies giebt die Veranlassung zu einem Disjunctionsstrom, der in entgegengesetzter Richtung gegen den ersteren Disjunctionsstrom geht, und deshalb den Ausschlag der Magnethadel vermindert. Nun wissen wir aus den Versuchen 22 bis 24, daß man, wenn das Ventil eine solche Lage hat, daß der Entladungsstrom, welcher die Zerreibung verursacht, von der Scheibe zur Spitze geht, den größten Disjunctionsstrom erhält. Hieraus folgt, daß man die größte Verminderung im Ausschlage erhalten muß, wenn der in Frage stehende Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze, oder, was dasselbe ist, wenn der elektrische Entladungsstrom von der Spitze zur Scheibe geht. Nachstehende Versuche zeigen indessen, daß die Sache sich ganz entgegengesetzt verhält, weshalb die gedachte Annahme, daß derjenige Inductions-

strom, der in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, den Funken am leichtesten durchdringt, nicht richtig seyn kann. Bei diesen Versuchen war die vorhin erwähnte Messingscheibe auf der einen Stange des Glascylinders befestigt, und der mit einer Glasröhre umgebene Platindraht wurde auf die andere Stange festgeschoben. Der Luftdruck im Glascylinder war 1 Atmosphäre.

Versuch 27. Zuerst wurde das Ventil so gewandt, daß der positive Entladungsstrom der Maschine von dem Drahte zur Scheibe ging. Hierbei erhielt man:

	Ohne Inductionsrolle	Rolle zwischen <i>e</i> und <i>k</i>	Ohne Rolle
Ausschläge im Mittel: }	37,1	6,2	37,6.

Darauf wurde das Ventil umgewandt, so daß der Entladungsstrom von der Scheibe zum Drahte ging:

Ausschläge im Mittel: }	47,4	8,5	46,2.
----------------------------	------	-----	-------

Im ersteren Falle verursacht die Induction also eine Verminderung im Ausschlage von $31,2 = \left(\frac{37,1 + 37,6}{2} - 6,2 \right)$ und im letzteren von 38,3 Scalentheilen. Folglich wurde die Verringerung des Ausschlages im ersteren Falle nicht größer, sondern geringer als im letzteren.

Versuch 28. Dieser Versuch war dem vorbergehenden ganz gleich, nur mit dem Unterschiede, daß die Inductionsrolle in der Brücke zwischen *e* und *g* eingesetzt war. Der Entladungsstrom der Maschine ging zuerst von dem Draht zur Scheibe.

	Ohne Rolle	Rolle zwischen <i>e</i> und <i>g</i>	Ohne Rolle
Ausschläge im Mittel: }	38,4	5,9	38,7.

Das Ventil umgewandt, so daß der Entladungsstrom von der Scheibe zum Drahte ging.

Ausschläge im Mittel: }	45,0	5,1	48,6.
----------------------------	------	-----	-------

Dieser letzte Versuch bestätigt also den vorhergehenden. Es kann deshalb nicht der gegen die Entladung in entgegengesetzter Richtung gehende Inductionsstrom seyn, der den Funken am leichtesten durchläuft, sondern es muß der andere seyn.

Nachdem man nun zur Gewissheit darüber gekommen, daß der Inductionsstrom, welcher gleiche Richtung mit der Entladung hat, den Funken am leichtesten durchgeht, so kann man aus vorhergehenden Versuchen einen anderen Schlusssatz ziehen. Sie zeigen nämlich, daß die Verminderung im Ausschlag der Magnetnadel, die der Inductionsstrom verursacht, größer ist, wenn derselbe Strom den Funken von der Scheibe zur Spitze durchläuft, als wenn er entgegengesetzt geht. Ein Inductionsstrom, der einen Funken durchdringt, geht also am leichtesten hindurch, wenn er von der Scheibe zur Spitze gehen kann. Dieses Resultat, welches für den Fall gilt, daß der Funke in einem mit Luft gefüllten Raum überspringt, ist im Grunde dasselbe, welches Hr. Prof. Riefs für den Funken in verdünnter Luft schon gefunden hat.

6. Wir gehen nun zu dem Fall über, daß der elektrische Entladungsschlag eine Spirale durchläuft, und dabei in einer naheliegenden Spirale (Inductionsspirale) Induction hervorbringt. Wenn die letztere Spirale mit einem Galvanometer verbunden ist, und dessen Enden metallisch mit einander verbunden sind, so erhält man keinen Ausschlag, weil die beiden Inductionsströme gleich groß sind, und in entgegengesetzter Richtung gehen. Wenn dagegen die Spirale so weit geöffnet ist, daß Funkenbildung stattfindet, so macht die Magnetnadel einen Ausschlag, welcher anzeigt, daß der bestimmende Strom in derselben Richtung wie der Entladungsstrom geht. Wenn der Funke in einem mit Luft gefüllten Raum gebildet wird, so gilt dieses unter gewöhnlichen Verhältnissen, welche eine Form die Pole auch haben. Eigentlich hat man nun nicht weniger als vier Ströme, nämlich zwei Inductionsströme und zwei Disjunctionsströme. Ist das Galvanometer in die Leitung eingesetzt, und nicht

mit einer passenden Brücke versehen, so wird das Stromsystem noch zusammengesetzter. Die beiden Inductionsströme haben gleiche elektromotorische Kraft, und wenn der Funke gleichen Widerstand auf die beiden Ströme ausübte, würde ihre Wirkung auf das Galvanometer Null werden. Was dagegen die Disjunctionsströme betrifft, so können ihre elektromotorischen Kräfte keineswegs gleich seyn. Der *erste* Inductionsstrom, oder der, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, muß eine dichte Luftschicht durchbrechen, und da dieses nicht ohne eine bedeutendere Tension der Elektrizität geschehen kann, entsteht dadurch eine kräftige Abreibung der Polflächen. Der *zweite* Inductionsstrom, oder der, welcher in gleicher Richtung mit der Entladung geht, folgt augenblicklich auf den ersten, trifft deshalb im Funken eine schon verdünnte Luft, und die Abreibung wird geringer. Der *erste* Inductionsstrom muß deshalb den stärksten Disjunctionsstrom hervorbringen. Dieser letztere Strom, welcher in gleicher Richtung mit dem *zweiten* Inductionsstrom geht, verursacht den Ausschlag der Magnetnadel. Man braucht die Fähigkeit des *ersten* Inductionsstromes, den stärksten Disjunctionsstrom hervorzubringen, nicht irgend einer besonderen Eigenschaft desselben zuzuschreiben, da sie hinreichend dadurch erklärt wird, daß mit diesem Strome die Funkenbildung anfängt. Wenn die Pole in einem abgeschlossenen Raume befindlich sind, woraus die Luft ausgepumpt werden kann, so nimmt die elektromotorische Kraft der Disjunction in demselben Maasse ab, wie die Luft verdünnt wird. Zuletzt beginnt die elektromotorische Kraft der Induction, welche nicht von der Dichtigkeit der vom Funken durchdrungenen Luftschicht abhängig ist, größer als die erstern zu werden, und dann sind es hauptsächlich die Inductionsströme, worauf der Ausschlag der Magnetnadel beruht.

Hr. Prof. Riefs ¹⁾ hat mit dem von ihm construirten elektrischen Ventile gezeigt, daß, wenn dieses in eine In-

1) Abhandlungen über die Lehre von der Reibungs-Elektricität, Berlin 1867, S. 316. Pogg. Ann. Bd. 120, S. 518.

ductionsbahn eingeschaltet ist, folgende Verhältnisse stattfinden, sobald die Dichtigkeit der Luft und die Lage des Ventils verändert werden: Wenn der Funke unter dem Druck einer Atmosphäre gebildet wird, so erhält man an einem in die Inductionsleitung gebrachten Galvanometer einen Ausschlag in derselben Richtung wie die, welche mit dem *zweiten* Inductionsstrome erhalten werden würde. Es ist hierbei, was die *Richtung* des Ausschlages betrifft, gleichgültig, ob der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze oder umgekehrt geht. Wenn der genannte Strom von der Scheibe zur Spitze geht, und die Luft aus dem Ventil allmählig ausgepumpt wird, so zeigen sich die Ausschläge der Magnetnadel immer nach derselben Seite, aber ihre Gröfse nimmt zuerst allmählig ab, um hernach bei fortgesetzter Veränderung wieder zuzunehmen. Wenn dagegen das Ventil so gewandt ist, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Spitze zur Scheibe geht, so nimmt der Ausschlag bei der Verdünnung geschwinder ab, und geht darnach zu einem Ausschlage nach der entgegengesetzten Seite über, welcher wächst, wenn die Verdünnung vergrößert wird.

Diese Umstände haben *vor* der Entdeckung der Disjunctionsströme wohl nicht genügend erklärt werden können. Nun aber ergibt sich diese Erklärung von selbst. Der erhaltene Ausschlag, wenn das Ventil mit Luft gefüllt ist, rührt nicht, wie man bisher angenommen, von dem *zweiten* Inductionsstrom her, sondern von dem Disjunctionsstrom, der durch den *ersten* Inductionsstrom verursacht wird. Wird die Luft verdünnt, so wird der Disjunctionsstrom schwächer, und die Inductionsströme beginnen sich mehr und mehr geltend zu machen; zuletzt bestimmen diese die Richtung des Ausschlages. Nun wissen wir durch die Resultate der Versuche 27 bis 28, dafs der Inductionsstrom den Funken am leichtesten zu durchdringen vermag, wenn er von der Scheibe zur Spitze geht. Wenn daher das Ventil so gewandt ist, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze geht, so mufs die Richtung des Ausschlages sich unverändert beibehalten, wenn die Luft allmählich ausge-

pumpt wird. Aber der Ausschlag wird nicht die ganze Zeit durch denselben Strom verursacht; in dem luftvollen Raum ist es der Disjunctionsstrom, und in dem mit verdünnter Luft der *zweite* Inductionsstrom, welcher die Richtung des Ausschlages hauptsächlich bestimmt. Wenn dagegen das Ventil so gewandt ist, daß der erste Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze geht, so bekommt dieser Strom die Oberhand und bestimmt die Richtung des Ausschlages, wenn die Luft verdünnt ist. In diesem Falle muß also der Ausschlag die Richtung ändern, wenn die Luft allmählich verdünnt wird. In dem luftvollen Raum hat der Disjunctionsstrom die Oberhand; in dem mit verdünnter Luft ist dagegen der *erste* Inductionsstrom der stärkere.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen haben wir ein einfaches Mittel erhalten, um experimentell beweisen zu können, ob ein gegebener Ausschlag der Magnetnadel durch einen Disjunctions- oder Inductionsstrom verursacht wird. Die Versuche 22 bis 24 zeigen nämlich, daß, wenn sich der Funke zwischen Scheibe und Spitze bildet, der Disjunctionsstrom am stärksten wird, wenn die Entladung von Scheibe zu Spitze, oder was dasselbe ist, wenn der Disjunctionsstrom von Spitze zu Scheibe geht. Die Versuche 27 und 28 haben dagegen dargelegt, daß, wenn ein Inductionsstrom einen Ausschlag verursacht, dieser am größten wird, wenn der Inductionsstrom von Scheibe zu Spitze geht. Wenn also der Strom, der den Ausschlag verursacht, zuerst von Scheibe zu Spitze geht, und man darnach beim Umwenden des Ventils einen größern Ausschlag erhält, so hat man es mit einem Disjunctionsstrom zu thun; wenn aber der Ausschlag beim Umwenden des Ventils geringer wird, so ist ein Inductionsstrom die Ursache desselben. Dieses gilt ohne Ausnahme, wenn der Ausschlag entweder nur durch einen Disjunctionsstrom oder durch einen Inductionsstrom verursacht wird. Wenn diese beiden Ströme zu gleicher Zeit und in gleichem Maasse wirken, so kann jedoch diese Regel, wie leicht einzusehen ist, unter gewissen Verhältnissen missleitend werden.

Hr. Riefs hat schon gefunden, daß man, wenn das Ven-

til luftvoll war, den größten Ausschlag erhält, wenn der *zweite* Inductionsstrom, welcher nach seiner Vermuthung die Richtung des Ausschlages bestimmt, von Spitze zu Scheibe ging. Wie wir gesehen haben, ist dieses jedoch ein Beweis dafür, daß es ein Disjunctionsstrom war, der den Ausschlag verursachte.

Nachfolgende Versuchsreihen bestätigen diese Beobachtung und beweisen von neuem, daß der Ausschlag in vorliegendem Falle durch einen Disjunctionsstrom verursacht wurde. Der Ausdruck »die Scheibe positiv« bedeutet, daß der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze ging, und der Ausdruck »die Scheibe negativ«, bezeichnet das Gegentheil.

Versuch 29.

Ausschläge)	Scheibe positiv	Scheibe negativ	Scheibe positiv
im Mittel: (19,6	30,8	22,8.

Versuch 30.

12,3	19,2	12,2.
------	------	-------

Hierdurch ist die Eigenthümlichkeit erklärt, daß bei der Stellung des Ventils, welche den geringsten Ausschlag in einem mit Luft gefüllten Raum giebt, der Ausschlag sich unverändert nach derselben Seite hin erhält, wenn die Luft im Ventil verdünnt wird.

Bei einer oberflächlichen Betrachtung kann es widersinnig erscheinen, daß der Disjunctionsstrom eine vielfach stärkere Einwirkung auf die Magnetnadel haben kann als der Entladungsstrom, wodurch er verursacht wird. Man sollte glauben können, daß die directe Einwirkung des Entladungsstromes auf die Magnetnadel eben so groß seyn müsse, als wenn dieser Strom erst einen Disjunctionsstrom hervorgerufen, welcher späterhin magnetische Wirkung ausübt. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß diese Widersinnigkeit nur scheinbar ist. Daß die Elektrizität in einer Bewegung besteht, ist keinem Zweifel unterworfen; aber dies setzt voraus, daß etwas da seyn muß, welches sich bewegt, es mögen nun die kleinsten Theile des Körpers, der Aether, oder

irgend eine andere Materie seyn. Nennt man nun die Masse, welche bei der elektrischen Entladung in Bewegung gesetzt wird, M , und deren Geschwindigkeit V , so ist MV^2 die lebendige Kraft beim Entladungsschlage. Wenn m auf gleiche Weise die Masse bezeichnet, welche im Disjunctionsstrom in Bewegung ist, und v deren Geschwindigkeit, so ist mv^2 die lebendige Kraft des Disjunctionsstromes. Diese letztere Quantität kann nicht größer als die erstere seyn, wohl aber geringer, weil niemals die ganze lebendige Kraft des Entladungsschlages auf den Disjunctionsstrom übergeht. Wäre nun der Ausschlag der Magnetnadel mit der lebendigen Kraft des einwirkenden Stromes proportional, so könnte der Ausschlag, den der Disjunctionsstrom verursacht, unmöglich größer werden als der, den der Entladungsstrom direct hervorbringen konnte; aber die Einwirkung auf die Magnetnadel ist nicht der lebendigen Kraft, sondern der Stromstärke proportional, das heisst, proportional mv , und diese Quantität kann sehr gut vielfach größer als MV seyn, obgleich mv^2 immer geringer oder höchstens gleich groß mit MV^2 ist. Wenn zum Beispiel $M = 1$ und $V = 100$, so ist $MV^2 = 10000$; ist $m = 10000$ und $v = 1$, so $MV^2 = mv^2$, aber $mv = 100 MV$. In dem elektrischen Schlage ist die sich bewegende Masse unbedeutend, aber ihre Geschwindigkeit ist groß; im Disjunctionsstrom hingegen ist dieses Verhältniß umgekehrt. Durch die mechanische Arbeit, welche der Entladungsstrom im Funken verrichtet, geht eine dieser Bewegungsformen in die andere über.

Schließlich will ich noch bemerken, daß es nach meiner Ansicht wünschenswerth wäre, wenn die elektrischen Untersuchungen, die vor der Entdeckung des elektrischen Disjunctionsstromes angestellt wurden, und wobei elektrische Funken und eine geschlossene Leitung um dieselben vorkommen, einer Revision unterworfen würden. Wie zuverlässig auch die Beobachtungen seyn mögen, so können doch die Deutungen derselben schwerlich richtig oder vollständig seyn, da diese Art von Elektricitäts-Entwicklung vorher nicht bekannt gewesen ist.

II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg.

(Zweite Abhandlung.)

Es sind nun fast zwanzig Jahre verflossen, seit ich meine Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Turmaline bekannt machte ¹⁾. Ich hegte damals den Wunsch, ein Problem der Mineralchemie zu lösen, welches bis dahin kaum in Angriff genommmn war, und sah sehr bald, daß nur eine umfassende Arbeit zu dem gewünschten Ziel führen könnte. Die Analysen von dreißig verschiedenen Turmalinen ließen hoffen, daß die Fehler bei der Untersuchung im Gesamteresultat sich ausgleichen würden, und eine Berechnung der empirisch gefundenen Zahlen die Natur dieses krystallographisch, chemisch und geognostisch gleich wichtigen und interessanten Minerals enthüllen werde.

Diese Hoffnung erfüllte sich indess nicht. Rechnete man die Borsäure zur Kieselsäure, wie es zu jener Zeit als das angemessenste erschien, und verglich den Sauerstoff der Monoxyde, der Sesquioxyde und der beiden Säuren, so ergaben sich nicht weniger als *fünf* verschiedene Verhältnisse, nämlich:

1 : 3 : 5 = Magnesia-Turmalin.

1 : 4 : 6 = Magnesia-Eisen-T.

1 : 6 : 8 = Eisen-T.

1 : 9 : 12 = Eisen-Mangan-T.

1 : 12 : 15 = Mangan-T.

Diese fünf Abtheilungen erschienen nicht allein durch ihren chemischen Bestand, sondern auch durch ihre physikalischen Eigenschaften begründet, denn sie entsprachen den braunen, den dunklen, den schwarzen, den blauen und grünen und den rothen Turmalinen.

Die auf jene Verhältnisse basirten Formeln, wonach die drei ersten Abtheilungen als Singulo- und Bisilikate, die

1) Diese Ann. Bd. 80, S. 449 und Bd. 81, S. 1.

beiden letzten als Singulo- und Trisilikate erschienen, haben heute keinen Werth mehr.

Niemand hat mehr als ich selbst die Mängel meiner Arbeit gefühlt; sie sind in derselben schon angedeutet, und betreffen insbesondere das Verhalten der T. in der Hitze, die Oxydationsstufen des Eisens und die wahre Menge der Borsäure. Nur durch eine nähere Prüfung und Feststellung dieser Punkte durfte man erwarten, zu einem genügenderen Resultat zu gelangen, und die Fortschritte der Analyse seit jener Zeit konnten bei einer Revision der ganzen Arbeit nicht ohne Nutzen seyn.

1. Alle Turmaline verlieren in starker Glühhitze 2 bis $3\frac{1}{2}$ Proc. am Gewicht und nehmen dabei ein ganz anderes Ansehen an. Ich hatte gezeigt, daß sie *Fluor* enthalten, und daß beim Glühen Fluorkiesel entweicht. Deshalb setzte ich voraus, dieser Glühverlust entspreche (wie beim Topas) dem Fluorgehalt des Minerals. Seitdem wir aber wissen, daß die den T. so nahe stehenden Glimmer in der Glühhitze *Wasser* liefern, mußte dies auch beim T. untersucht werden. Und da eine directe Wasserbestimmung unausführbar ist, mußte das Fluor direct bestimmt werden. Ich will hier vorweg bemerken, daß auf Grund dieser Bestimmungen und directer Prüfung die Anwesenheit *chemisch gebundenen Wassers* in allen T. eine feststehende Thatsache ist ¹⁾.

2. *Die Oxydationsstufen des Eisens* in den eisenhaltigen T., welche die Mehrzahl, d. h. die gewöhnlicheren, ausmachen. Ich schmolz das Pulver mit Borax, löste das Glas in Chlorwasserstoffsäure auf, und wandte bei einer früheren Arbeit das von H. Rose empfohlene Goldchlorid zur Oxydulbestimmung an. Schon damals sah ich, daß dieses Reagens mangelhaft ist, später überzeugte ich mich direct von seiner Unzuverlässigkeit ²⁾, und da inzwischen die volumetrische Bestimmung von FeO sich Eingang verschafft hatte, so war

1) Die Turmaline enthalten *kein Fluor* und *keine Spur Wasser*. So behauptete Hermann (J. f. pr. Chem. Bd. 35).

2) Diese Ann. Bd. 104, S. 505.

die Aufgabe, die T. von neuem hinsichtlich der Mengen FeO und FeO^3 zu prüfen, die sie bei der Analyse geben.

Wenn nun gleich in dem verflossenen langen Zeitraum Niemand versucht hat, die Analyse der T. wieder aufzunehmen, so ist doch *dieser* Punkt durch A. Mitscherlich näher geprüft worden¹⁾. Er erhitzte das Pulver mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohr und bestimmte die Eisenoxyde volumetrisch. Er fand, daß *nur Eisenoxydul* vorhanden ist, wenigstens in den 6 Abänderungen die er untersucht hat. Auch hier sey im Voraus bemerkt, daß diese Thatsache allgemeine Gültigkeit hat.

3. *Die Bestimmung der Borsäure.* Beim Mangel einer directen Bestimmungsmethode hatte ich sie damals aus dem Verlust berechnet. Nach dem vorstehend Bemerkten ist klar, daß das Resultat der Wahrheit nicht entsprechen konnte. Es war daher wünschenswerth, sie in der Form von KBF_4 direct zu bestimmen.

Mitbin war das von mir mit großem Aufwand an Mühe und Zeit gewonnene Material nicht genügend, die Frage über die Constitution der T. zu lösen, und die darauf gegründeten Rechnungsversuche von Naumann, A. Mitscherlich und Kenngott können darum jetzt nicht weiter in Betracht kommen.

Eine faktische Revision meiner früheren Arbeit datirt schon seit Jahren. Einzelne neue Abänderungen wurden außerdem untersucht. Aber erst in der letzten Zeit habe ich den Gegenstand im Zusammenhang verfolgt, die drei zuvor bezeichneten Punkte festzustellen versucht, und auch ältere Analysen, die dessen bedürftig scheinen, mehrfach wiederholt.

Verhalten der Turmaline in der Glühbitze. •

Die verschiedensten Turmaline erfahren, wenn man sie stark erhitzt, keinen oder nur einen höchst geringen Verlust. Steigert man die T. jedoch zum lebhaften Glühen, so zeigt

1) Beiträge zur analytischen Chemie S. 45.

sich nach dem Abkühlen und Wägen, daß sie 2 bis 3,5 Proc., zuweilen noch etwas mehr verloren haben. Ist die Hitze stark genug, so ist die Substanz im Ansehen ganz verändert, und oft, wenn sie zum Schmelzen gekommen war, außerordentlich aufgeschwollen und porös, Bimstein ähnlich. Schon bei früheren Versuchen hatte ich gefunden, daß während des Glühens Fluorkiesel und Wasser und die Reactionproducte beider entweichen, ich hielt jedoch das Wasser für unwesentlich, und nahm den Glühverlust im Allgemeinen für Si F^4 .

Eine große Zahl in neuester Zeit durchgeführter directer Fluorbestimmungen in den verschiedensten T. lehrt indess, daß die Menge des Fluors immer viel kleiner ist, und es liefs sich daraus schließen, daß das Product des Glühens vorwiegend Wasser seyn müsse. Ein directer Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Von dem T. von Ramfossen bei Snarum wurden mehr als 30 Grm. in einem Platinrohr in einem trocknen Luftstrom schwach geglüht. Hierauf wurde eine gewogene Chlorcalciumvorlage angefügt und die T. der Gaslampe möglichst gesteigert. In der Vorlage sammelten sich 1,33 Proc. Wasser, welches stark sauer reagierte. Leider liefs sich die Hitze nicht hinreichend verstärken, denn dieser T. verlor hinterher noch 1,4 Proc., zusammen also 2,73 Proc. (nach den älteren Versuchen 2,39). Da er nun, einer besonderen Probe zufolge, nur 0,55 Proc. Fluor enthält, so sieht man, daß in ihm 1,98 (1,64) Proc. chemisch gebundenes Wasser enthalten sind.

Die Turmaline enthalten sämmtlich chemisch gebundenes Wasser; sie verhalten sich also genau so wie viele Glimmer. Auch bei ihnen muß das Wasser als ein wesentlicher Bestandtheil angesehen werden, und daß dieß bisher nicht geschah, ist allein schon ein Grund, weshalb die Constitution der T. noch unermittelt geblieben ist.

Der Fluorgehalt des Turmalins.

Die Methode der Fluorbestimmung, jetzt um vieles genauer als früher, darf dennoch keinen Anspruch auf große

Schärfe machen. Wie sich weiterhin ergeben wird, ist das Fluor im Allgemeinen = 0,3 bis 0,8 Proc., selten mehr, noch seltener weniger.

Ein Prüfung *aller* T. auf diesen Bestandtheil schien nicht unbedingt nöthig, doch liegen etwa 20 Bestimmungen vor, mit deren Hülfe der Fluorgehalt bei sonst gleich zusammengesetzten Abänderungen berechnet wurde.

Gleich wie bei den Glimmern, wurde der Glühverlust minus dem aus dem Fluor berechneten Fluorkiesel als Wasser in die Zusammensetzung aufgenommen.

Das Bor der Turmaline.

Der Vorschlag Berzelius's, dieses Element in Form von Borfluorkalium zu bestimmen, ist von A. Stromeyer und von H. Rose zu einer sehr brauchbaren Methode ausgebildet worden, welche bei ihrer Prüfung an einfachen Verbindungen (Borax, Datolith etc.) sich als ziemlich genau bewiesen hat. Eine directe Bestimmung des Bors hat für die Turmalinanalyse den unschätzbaren Werth, alle Bestandtheile direct erhalten zu können. Ich habe sie daher wenigstens bei einer gewissen Anzahl von T. durchgeführt, und will hier die dadurch gefundenen Mengen $B^2 O^3$ zusammenstellen.

	Aeltere Bestimmung	Neuere
Windischkappel		11,15 Proc.
Orford	9,86 Proc.	
Saar		11,64
Goshen		10,65
Chesterfield, grün		9,73
Elba, roth	7,06	9,52
Paris, roth	9,00	9,97.

Es spricht für die Richtigkeit dieser Zahlen, daß sie den durch Differenz berechneten sehr nahe kommen, so daß dieser Weg jetzt allerdings in Ermangelung der directen Bestimmung als zuverlässig gelten kann.

Die Oxydationsstufen des Eisens.

Nachdem A. Mitscherlich, wie oben angeführt, bewiesen hatte, daß in den sechs von ihm geprüften Turmalinen kein Eisenoxyd enthalten ist, habe ich mich darauf beschränkt, die Oxydulbestimmung bei einzelnen eisenreicheren Abänderungen vorzunehmen.

Statt des Aufschliessens mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren, wobei immer ein Theil unzersetzt bleibt, und seiner Menge nach schwer zu bestimmen ist, habe ich meistens das Schmelzen mit Borax angewandt, und die Auflösung des Glases in Chlorwasserstoffsäure volumetrisch geprüft. Vergleicht man das Resultat mit der aus der Analyse erhaltenen Menge des Eisens als FeO , so giebt die Boraxprobe immer einen Ueberschuß von 0,5 bis 1 Proc., wohl eine Folge der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure. Bei der Berechnung sind diese Resultate nicht weiter in Betracht gezogen, sie beweisen bloß, daß von Eisenoxyd in den Turmalinen keine merkliche Menge vorkommt.

Berechnet man nun die Analysen in der Form, wie sie jetzt, nach Erkenntniß der früheren Mängel und Fehler, vorliegen, so ist das Resultat ein ebenso überraschendes als befriedigendes.

Turmalin heißt, gleich wie Feldspath, Glimmer, Granat, Augit, eine Gruppe isomorpher Mineralien. Die einzelnen Glieder dieser Gruppe sind aber, wie gewöhnlich, nicht die Grundverbindungen selbst, sondern isomorphe Mischungen derselben; die Turmaline enthalten nämlich:

a) einwerthige Elemente, $\text{R} = \text{H, K, Na, Li, Fl}$

b) zweiwerthige, $\text{R} = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, O}$

c) das vierwerthige Si, und

d) die drei- und sechswerthigen B und Al.

Die stöchiometrische Berechnung solcher Mischungen ermittelt zunächst das Atomverhältniß dieser vier Klassen, sodann dasjenige der einzelnen Elemente unter sich. Sie führt so zu der allgemeinen, und sodann zur speciellen Formel.

Das Atomverhältniß Al:Si ist in der Turmalingruppe entweder = 1:2 oder = 2:3.

Das Atomverhältniß von B:Al ist entweder = 1:1 oder = 2:3.

Die Turmalingruppe enthält also zwei Abtheilungen:

I. Abtheilung: B:Al:Si = 1:1:2

II. Abtheilung: B:Al:Si = 4:6:9.

Die Glieder beider Abtheilungen enthalten immer ein- und zweiwerthige Elemente, nur treten in der II. Abtheilung die letzteren sehr zurück, verschwinden öfters beinahe. Die Glieder der I. Abtheilung bestehen aus einer Vereinigung der beiden Moleküle



Die Glieder der II. Abtheilung bestehen in gleicher Art aus



Diese Formeln drücken eine und dieselbe Sättigungsstufe eines Silikats aus, nämlich:



Alle Turmaline sind Drittelsilikate, und ihre Unterschiede beruhen in dem verschiedenen Aequivalentverhältniß der übrigen Bestandtheile, insofern



ist.

Die Abtheilung I ist die umfangreichste. Zu ihr gehören die gelben, braunen und (scheinbar) schwarzen Turmaline.

Die Abtheilung II umfaßt die farblosen oder schwach grünen und die rothen Turmaline (Elba, Paris, Schaitansk), welche nicht allein durch die Gegenwart des Li, sondern

auch dadurch ausgezeichnet sind, daß sie äußerst wenig oder kein Eisen und auch nur wenig Mn und Mg, dagegen sehr viel Al enthalten. Sie geben demgemäß bei der Analyse 42 bis 44 Proc. Thonerde, während alle Turmaline der Abtheilung I nur 32 bis 34 Proc. dieser Erde liefern.

Isomorphe Mischungen sind molekulare Mischungen, wenn ihre Krystalle aus einer gemeinsamen Lösung sich abgeschieden haben. Von dieser Art ist jeder einzelne Turmalin. Wenn aber ein fertiger Krystall in der Lösung einer isomorphen Verbindung sich vergrößert, so besteht er schließlich aus materiell verschiedenen Theilen (Kern und Hülle; oberem und unterem Theil). Auch dieser Fall ist beim Turmalin nicht selten. Unter den Elbaer Krystallen sieht man viele, die in ihren einzelnen Theilen verschieden gefärbt, d. h. verschieden zusammengesetzt sind. Die Krystalle von Paris in Maine und von Chesterfield in Massachusets sind rother T., von grünem umwachsen, oder umgekehrt. Auch an größeren dunklen (blauen) Turmalinkrystallen sind kleine hellrothe, beide in paralleler Stellung, angewachsen.

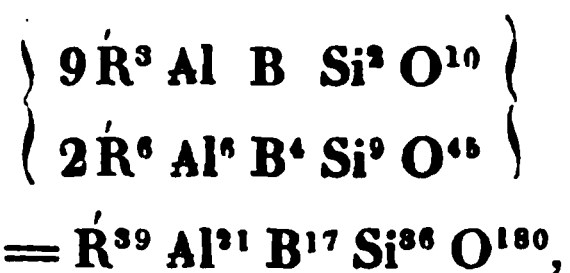
Die chemische Verschiedenheit solcher verschieden gefärbter Abänderungen tritt schon in den früheren Analysen hervor; z. B.

	Grüner T.	Rother T.
	von Paris	
Al O ³	40,9	43,1
Fe O	2,8	0
Oder:		
	Grüner T.	Rother T.
	von Chesterfield	
Al O ³	36,8	38,7
Fe O	6,4	3,4
Mn O	0,8	3,4.

Wenn die Farben scharf absetzen, wenn die Substanz mechanisch sich sondern läßt, wird auch die chemische Differenz nachweisbar. Ist jeder einzelne Krystall ungleichartig, was nach dem Glühen der Bruchstücke oft sehr leicht zu erkennen ist (Vgl. Elba No. 22), so wird die Analyse möglicherweise ein mittleres Resultat geben. Nun habe ich ein

solches auch bei zwei *dunkelgrünen* durchsichtigen also scheinbar wenigstens homogenen Turmalinen, nämlich dem von Chesterfield und dem brasilianischen, erhalten. Die isolirten gleichartig gefärbten Krystalle des letzteren, die alle Kennzeichen der Frische an sich tragen, variiren zwar auch in den Farbennüancen, doch geben sie ein grünes Pulver ¹⁾ (und nur solche wurden analysirt).

Beide Turmaline zeigen aber das Atomverhältniß Al:Si weder = 1:2 noch = 2:3 = 1:1,5, sondern nahezu = 1:1,7. Ich betrachte sie daher als eine Mischung von I und II, und zwar in äquivalenten Mengen:



wonach Al:Si = 7:12 = 1:1,7143 seyn muß.

Wenn ich die Behauptung aufstelle, daß alle Turmaline *Drittelsilikate* seyen, d. h. die Moleküle



in sich schliessen, so ist dies das Resultat einer so großen Zahl von Analysen, wie sie selten zur Begründung einer Formel zur Verfügung stehen möchte.

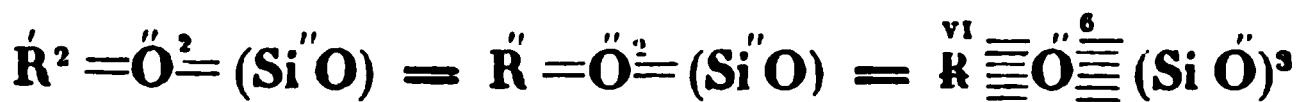
Es ist bei dieser Gelegenheit, wie schon bei den Glimmern, das chemisch gebundene Wasser als ein Vertreter der übrigen $\overset{\cdot}{R}^2 O$ anzuerkennen, und wollte man von ihm absehen, so würde eine ganze Reihe verschiedener, höchst complicirter und darum unwahrscheinlicher Formeln aufzustellen seyn, gerade wie früher hier und beim Glimmer.

Es ist vorzugsweise die Rolle, welche das *Bor* in den Turmalinen spielt, hier in Erwägung zu ziehen.

Bereits bei Gelegenheit der früheren mangelhaften Versuche, die Constitution der T. zu ermitteln, war die Frage zu entscheiden: Ist die Borsäure dem elektronegativen Bestandtheil, der Kieselsäure, oder den elektropositiven Oxyden, insbesondere der Thonerde, hinzuzurechnen?

1) Ein Krystall lieferte ein dunkelbraunes Pulver.

So lange es sich nur um die empirische Formel handelt, ist die Frage ohne Gewicht, denn 2B sind äquivalent Al ebensoviel wie 3R oder 6R. Halten wir aber an der Vorstellung fest, daß ein normales Oxysalz eine Atomengruppe ist, in welcher ein oder mehrere Sauerstoffatome einerseits Metallatome, andererseits ein Säureradikal, und zwar beide mit einer gleichen Zahl von Verwandtschaftseinheiten binden, ein normales Silikat also



ist, ein Drittelsilikat aber ein Complex



so ist das Bor entweder in Form eines Säureradikals vorhanden oder es hat die Funktion eines R.

Wäre ersteres der Fall, so müßten Bor und Silicium Vertreter seyn. Obgleich nun physikalische und chemische Eigenschaften das Bor dem Si und Sn nahestellen, so sprechen doch die Gas-V.-G. seines Chlorids und Fluorids gegen die Annahme, es sey vierwerthig. Sind aber 2B sechswerthig, so wären $4B = 3Si$. Fände dies beim Turmalin statt, so ginge die Einheit seiner Constitution verloren, beide Abtheilungen erhielten verschiedene und zwar complicirte und darum nicht wahrscheinliche Ausdrücke. (Einer früheren Ausdrucksweise gemäß, würden die Boro-silikate beider Abtheilungen die Sauerstoffverhältnisse 9:11 und 7:8 haben.) Jene Einheit ist aber vorhanden, wenn die T. reine Silikate sind, wenn also das Bor dem Aluminium an die Seite gestellt wird ($B = Al$).

Die Klasse der Drittelsilikate, in welche nun die Turmalin-Gruppe zu setzen ist, enthielt bis jetzt nur zwei Gruppen, die des Andalusits und des Euklases¹⁾. Die erste, deren Glieder theils isomorphe zweigliedrige, theils isomere

1) S. meine Abhandlung: »Ueber die chemische Constitution der Silikate« in der Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXI.

eingliedrige Verbindungen sind, hat blofs das Silikat Al Si O^6 (Andalusit, Topas, Cyanit), die zweite aber (zwei- und eingliedrig) ist viel mannichfaltiger, denn sie schliesst den Euklas mit H, Be und Al, und den Datolith ein, und im letzteren erscheint neben H und Ca das Bor, so dafs die Turmalin-
gruppe sich hier naturgemäfs anreicht.

Die verhältnismäfsig grofse Zahl der untersuchten T., unter denen fast alle äufserlich verschiedenen Abänderungen ihre Vertreter haben, läfst glauben, dafs die beiden Grundverbindungen I und II die einzigen überhaupt vorkommenden seyen. Es wurde schon bemerkt, dafs die Abtheilung I bei weitem die gröfste sey.

Innerhalb I herrscht nun eine weitere Verschiedenheit, insofern wir es hier eigentlich immer mit isomorphen Mischungen der beiden Mol.

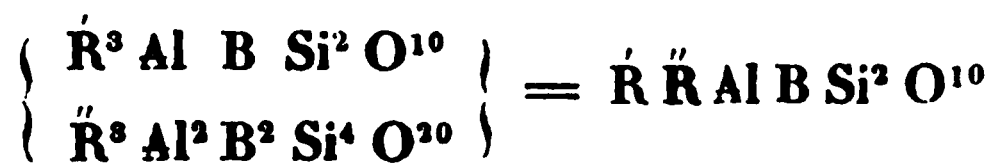


und



zu thun haben. So weit meine Erfahrung reicht, vereinigen sich beide entweder in dem Verhältnifs 1 : 1 oder 5 : 2, und das erste einfachste ist auch das häufigste (Turmaline No. 1 bis 21).

Wir wollen die Reihe



zunächst in Betracht ziehen. Hier ist also



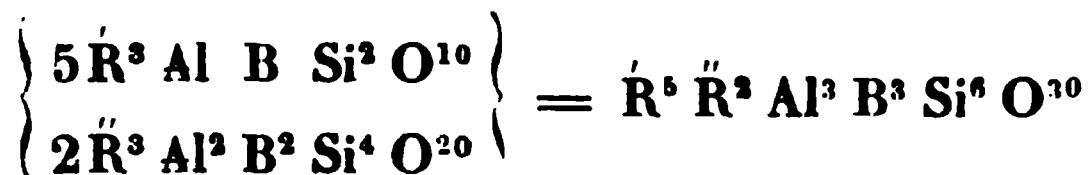
Die zweiwerthigen Metalle $\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}$ sind Mg, Fe (Ca, Mn), und entweder sind die einzelnen Glieder fast eisenfrei — gelbe, hellbraune T. (Gouverneur, Windischkappel), oder sehr eisenreich, magnesiaarm — schwarze T. (Bovey-Tracy, Andreasberg, Alabaska etc.) oder beide Metalle sind in gröfserer Menge vorhanden — viele dunkelbraune und scheinbar schwarze Turmaline.

Abgesehen von dieser isomorphen Mannichfaltigkeit innerhalb der \ddot{R} tritt nun ferner eine solche im Kreise der einwerthigen Elemente, und zwar zunächst in Bezug auf das Verhältniß der Alkalimetalle (Na, K) und des H hervor. Es ergibt sich nämlich zuvörderst aus den Analysen, daß die Alkalimetalle und die zweiwerthigen (Mg, Fe etc.) in veränderlichen Verhältnissen zu einander stehen, unter denen die von 1 : 4, 1 : 5 und 1 : 6 besonders häufig sind, so daß



in den speciellen Formeln erscheinen.

Eine *zweite Reihe* in dieser ersten Abtheilung wird durch die Mischung



dargestellt, in welcher



ist. Es sind durchgängig magnesiaarme Eisen-Turmaline, aber ich habe deren nur vier gefunden: Saar, Sarapulsk, Goshen und ein Elbaer (No. 22 bis 26), von denen der zweite und dritte mit *blauer* Farbe durchsichtig sind und ein graublaues Pulver geben. Auch bei ihnen trifft das wechselnde Verhältniß der \dot{R} (H, K, Na) wie der \ddot{R} (Fe, Mg, Mn) zu, wie dies bei den einzelnen Gliedern weiterhin sich ergeben wird.

Gehen wir nun zu der *zweiten* Abtheilung der Turmaline über, d. h. zu denen, bei welchen die At. von



also



sind. Sie umfaßt die *farblosen* oder *schwach* (grünlich oder röthlich) gefärbten und die *intensiv rothen* T., welche man wegen ihrer Farbe und Durchsichtigkeit früher wohl „edle

Turmaline« nannte. Auch sie sind, so weit die Erfahrungen reichen, stets Mischungen der beiden Silikate



und unter den \dot{R} ist *Lithium* in bestimmbar Mengen zu finden, während die \ddot{R} aus Mn und Mg bestehen, denen sich nur in einem Falle (blafsgrüner T. von Elba) ein wenig Fe hinzugesellt. Die farblosen, röthlichen und rothen sind eisenfrei. Sie enthalten unter allen das Maximum an Fluor (bis 1,2 Proc.) und, wie schon bemerkt, an Aluminium.

Aber die \ddot{R} treten in dieser Abtheilung sehr zurück, und vielleicht existirt in den vollkommen farblosen Krystallen die Verbindung $\dot{R}^6 Al^6 B^4 Si^9$ im reinen Zustande (ein reiner Alkali-Turmalin), denn der zum Theil schwach röthlich gefärbte von Elba enthält nur 0,8 Proc. Mn und Mg, oder 1 At. derselben gegen 10 At. (K, Na, Li).

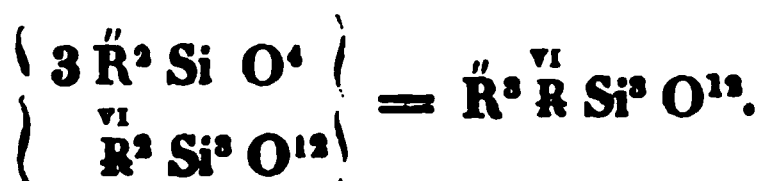
Ueberhaupt aber ist hier das Atomverhältnifs

$\ddot{R} : (H, \dot{R})$	$\dot{R} : H$	
$= 1 : 4$	$= 1 : 1$	Elba, grünlich
$1 : 4$	$1 : 3$	Schaitansk
$1 : 10$	$2 : 3$	Paris, Rozena
$1 : 22$	$1 : 1$	Elba, röthlich.

Diese T. sind demnach Mischungen der beiden obigen Silikate in dem Verhältnifs von 2 : 1, 5 : 1 und 11 : 1.

Es ist nicht ohne Interesse, die Constitution der für die Gesteine wichtigsten Silikatgruppen zu vergleichen. Feldspath, Glimmer, Augit, Granat sind solche Gruppen, deren Glieder isomorph und chemisch analog sind; diese Glieder sind theils Grundverbindungen, theils isomorphe Mischungen von solchen.

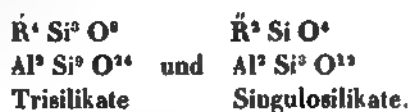
Granat bezeichnet die *Halbsilikate*



Allen Erfahrungen zufolge ist diese Constitution ohne eine Aenderung in dem Verhältniß der \bar{R} und \bar{R}' für alle Granate maafsgebend.

Die *Augitgruppe* ist krystallographisch und chemisch bei weitem mannichfaltiger. Nicht allein ordnen sich ihre Glieder krystallographisch in zwei Parallelreihen, die, krystallogonomisch eng verbunden, in der Formenentwicklung und Structur scharf getrennt sind — Augit- und Hornblendentypus, sondern es fällt ausserdem jede dieser Reihen theils in das zweigliedrige, theils in das zwei- und eingliedrige, theils in das eingliedrige Krystallsystem, es tritt also, mit Beibehaltung der Form und Struktur im Ganzen, eine geringe geometrische und eine weit schärfer ausgesprochene physikalische (optische) Verschiedenheit ein. Alle Glieder der grossen Gruppe sind *normale* oder *Bisilikate*, aber von den vorkommenden Mol. $\bar{R}^2 \text{Si}^2 \text{O}^6$, $\bar{R} \text{Si} \text{O}^3$ und $\text{AlSi}^2 \text{O}^6$ treten nur einzelne $\bar{R} \text{Si} \text{O}^3$ für sich auf, fast alle Augite und Hornblenden sind isomorphe Mischungen, ja den beiden ersten fügen sich oft Mol. von $\bar{R}' \text{O}^2$ an, ohne dafs die Form eine Aenderung erleidet.

In der *Feldspathgruppe* ist die Formenentwicklung und die Structur bei allen Gliedern die gleiche, während die geometrischen Verhältnisse uns nöthigen, sie dem zwei- und eingliedrigen und dem eingliedrigen System einzureihen. Aber die Alkalifeldspathe sind anderthalbfach saure Silikate, die Erd- (Kalk- und Baryt-) feldspathe sind Halb- (Singulo-) silikate, und Glieder der einen und der andern Art fügen sich zu isomorphen Mischungen zusammen. In dieser Gruppe treffen wir mithin die Moleküle

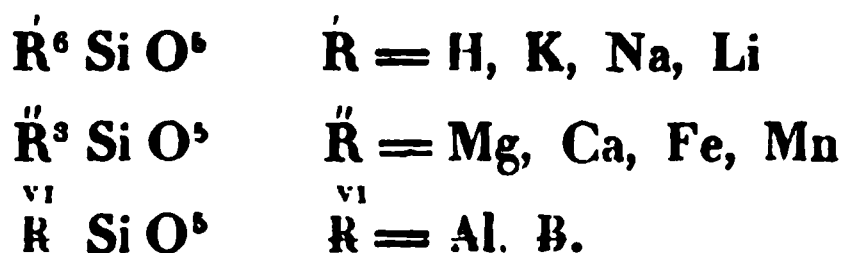


Höchst eigenthümlich gestalten sich die geometrischen, physikalischen und chemischen Verhältnisse der *Glimmer*.

Die Krystallform ist der Art, daß aus rein geometrischen Gründen ebenso gut das sechsgliedrige wie das zweigliedrige System als Basis der Rechnung dienen kann. Die Formenentwicklung und der optische Charakter lassen bald das eine, bald das andere zu. Chemisch ist die große Mehrzahl aus *Halb-Silikat* - Mol. gebildet. Außerdem scheinen gewisse Glimmer aus normalen und Halbsilikaten zu bestehen, ein Punkt, welcher jedoch noch näher zu untersuchen ist.

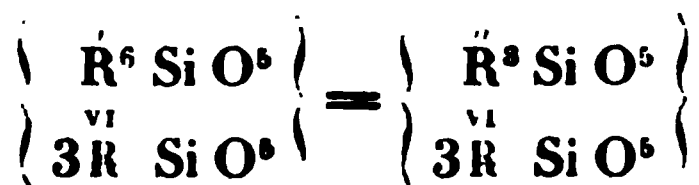
Nicht so einförmig wie Granat, aber weit einfacher als Feldspath und Glimmer stellt sich jetzt der mineralogische Begriff »*Turmalin*« dar. Wir wissen wenig über die Variationen der Form, deren Hemimorphie so ausgezeichnet ist, aber so viel steht fest, daß der Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders, gewöhnlich $= 133^{\circ} 0'$ bis $12'$ angenommen, von $132^{\circ} 50'$ bis $133^{\circ} 30'$ variirt, und vielleicht werden neue Messungen einen Zusammenhang dieser Winkelgröße und der chemischen Natur nachweisen.

Dürfen wir, nach den vorgelegten Untersuchungen, es als ausgemacht ansehen, daß die Turmaline basischer sind als alle übrigen großen Silikatgruppen, daß sie aus *Drittelsilikaten* bestehen, so läßt sich jeder einzelne T. auflösen in

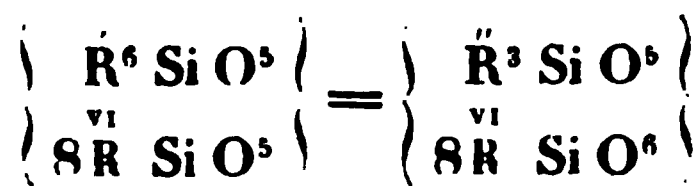


Die beiden Abtheilungen, in welche die ganze Gruppe zerfällt, sind dann

I.



II.



und alle übrigen Verschiedenheiten beruhen lediglich auf dem Verhältniß der \dot{R} und \ddot{R} und der einzelnen Elemente.

Bei alledem muß der Bau des einzelnen Turmalin-Mol. sehr complicirt erscheinen, um so complicirter, als keinem ein Fluorgehalt fehlt, der doch als $\dot{R}^6 \text{ Si Fl}^{10}$, $\ddot{R}^3 \text{ Si Fl}^{10}$, $\text{vi} \dot{R} \text{ Si Fl}^{10}$ zu denken, jedoch im Ganzen äußerst geringfügig ist ¹⁾.

Mannigfaltigkeit im Einzelnen und Uebereinstimmung im Ganzen charakterisiren die chemische Natur der Turmaline in hohem Grade.

Es folgt nun das Detail der einzelnen Untersuchungen.

Die eingeschlossenen Nummern sind diejenigen der früheren Arbeit.

No. 1. (1.)

Brauner Turmalin von Gouverneur, New-York

Wie schon früher bemerkt, ist dieser T. von Tremolit (weißem Strahlstein) durchwachsen. Da nun in den sehr reinen Krystallen des braunen T. von Windischkappel etwa 1 Proc. Kalk enthalten ist, so läßt sich hier (wo bis 1,7 Proc. gefunden sind) die Menge des Tremolits durch Rechnung ebensowenig in Abzug bringen, als es gelingt, sie mechanisch zu entfernen.

Betrachtet man aber die Resultate der früheren Analysen, so kann wohl kein Zweifel seyn, daß Gouverneur und Windischkappel gleiche Zusammensetzung haben.

Nehmen wir, gleichwie im letzteren, 0,64 Proc. Fluor an, so sind $3,19 - 0,64 = 2,55 \text{ H}^2 \text{ O}$ vorhanden, und man hätte:

1) Die höchsten Beträge (1,2 Proc.) entsprechen ungefähr 1 At. Fl gegen 50 At. O.

H ² O	2,55	=	H	0,28	At.	
K ² O	0,26		K	0,216	0,5	} 4,6
Na ² O	1,28		Na	0,95	4,1	
CaO	1,60		Ca	1,14	2,8	} 41,4
MgO	14,89		Mg	8,93	37	
FeO	1,14		Fe	0,88	1,6	
AlO ³	31,32		Al	16,66		30,5
(B ² O ³)	8,11		B	2,55		23
SiO ²	38,85		Si	18,13		64,8
	<u>100.</u>					

Hier ist:

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,1$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,3$$

$$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1,3 : 1$$

$$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 9.$$

Die Beimengung des magnesiareichen Tremolits ist der Grund, weshalb $\ddot{\text{R}} : \text{Al}$ nicht $= 1 : 1$ ist.

No. 2. (2.)

Brauner Turmalin von Windischkappel.

Dieser schöne Turmalin kann als Typus der fast eisenfreien braunen Magnesia-T. dienen. Ich habe in neuerer Zeit seinen Gehalt an Fluor und Bor bestimmt, und auch die übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien, revidirt.

	Mittel der früheren Analysen	Später	Zuletzt
Glühverlust	2,93		
Fluor		0,64	
Kali	0,47		
Natron	2,37		
Kalk	0,61		1,25
Magnesia	10,22		11,79
Eisenoxyd	1,43		0,73
Thonerde	34,21	33,91	32,90
Borsäure			11,15 ¹⁾
Kieselsäure	38,08	37,52	38,09.

1) $2,677 = 1,075 \text{ K B Fl.}$

Bei der letzten Analyse ist auf die Trennung von Si, Al, Mg und Fe die größte Sorgfalt verwandt, daher ihre Zahlen allein bei der Berechnung benutzt sind.

$$0,64 \text{ Fl} = 0,88 \text{ Si Fl}^4$$

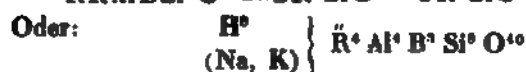
$$2,93 - 0,88 = 2,05 \text{ H}^2 \text{ O.}$$

	Mittel			At.	
H ² O	2,05	=	H	0,228	23
K ² O	0,47		K	0,40	1,0
Na ² O	2,37		Na	1,76	7,6
CaO	1,25		Ca	0,89	2,2
FeO	0,66		Fe	0,51	0,9
MgO	11,79		Mg	7,07	29,5
AlO ³	32,90		Al	17,50	32
B ² O ³	11,15		B	3,50	81
SiO ²	38,09		Si	17,77	63,5
	<u>100,73.</u>				

Atomverhältnisse

	gefunden	angenommen
Al : Si	= 1 : 2,02	1 : 2
B : Al	= 1 : 1	1 : 1
Ä : Al	= 1 : 0,94	1 : 1
Ä : Ä	= 1 : 3,9	1 : 4
Ä : H	= 1 : 2,7	1 : 3

Formel:

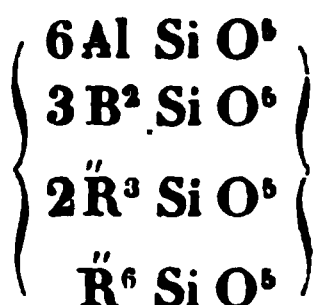


Berechnung:

$$\text{K} : \text{Na} = 1 : 7; \text{Fe} : \text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 2 : 27$$

3H	= 3	=	H ² O	2,14
0,125K	= 4,875		K ² O	0,48
0,875Na	= 20,125		Na ² O	2,15
0,266Ca	= 10,6		CaO	1,18
0,133Fe	= 7,5		FeO	0,77
3,6Mg	= 86,4		MgO	11,42
4Al	= 218,4		AlO ³	32,60
4B	= 44		B ² O ³	11,13
8Si	= 224		SiO ²	38,13
40O	= 640			<u>100</u>
				1258,5

Ueber die zweckmässigste Schreibweise der Formel kann man verschiedener Meinung seyn, und Mancher zieht vielleicht die Fassung vor:



No. 3. (3).

Turmalin von Eibenstock.

Berechnung der früheren Resultate unter Annahme von 0,5 Proc. Fluor und des Eisens als FeO.

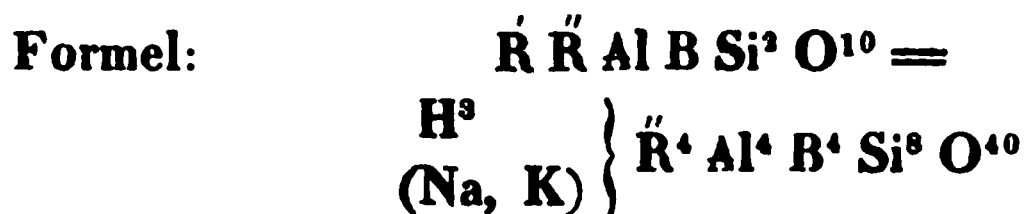
$$0,5 \text{Fl} = 0,68 \text{Si Fl}^4$$

$$3,5 \text{ Glühverlust minus } 0,68 = 2,82 \text{H}^2 \text{O}.$$

				At.	
H ² O	= 2,82	=	H	0,31	31
K ² O	0,30		K	0,25	0,6
Na ² O	2,27		Na	1,70	7,4
CaO	0,88		Ca	0,63	1,6
MgO	11,62		Mg	6,97	29
FeO	4,36		Fe	3,39	9
AlO ³	30,86		Al	16,42	
(B ² O ³)	9,14		B	2,88	
SiO ²	37,75		Si	17,61	
	<u>100.</u>				

	gef.	angen.
Al : Si	= 1 : 2,1	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,15	1 : 1
R̈ : Al	= 1 : 0,8	1 : 1
Ṙ : R̈	= 1 : 4,5	1 : 3

Unter Annahme dieser einfachen Verhältnisse wird
 $\text{H} : \text{R} = 3 : 1$ (gef. = 4 : 1).



Berechnung:



3	H	=	3	=	H ² O	2,12
0,08	K		3,12		K ² O	0,29
0,92	Na		21,16		Na ² O	2,24
0,16	Ca		6,4		Ca O	0,70
3,2	Mg		76,8		Mg O	10,06
0,64	Fe		35,84		Fe O	3,62
4	Al		218,4		AlO ³	32,25
4	B		44		B ² O ³	11,00
8	Si		224		SiO ²	37,72
40	O		640			100.
			<hr/>			
			1272,72.			

No. 4. (4.)

Schwarzer Turmalin vom Zillerthal.

In dieser Abänderung wurde das Fluor bestimmt; ferner wurde das FeO im Boraxglas, so wie die übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien und der Borsäure, abermals ermittelt.

	Mittel	
	von früher	später
Glühverlust	3,54	
Fluor		0,36
Kali	0,37	
Natron	2,13	
Kalk	0,98	0,16
Magnesia	10,46	10,45
Eisenoxyd	3,20	3,04
Manganoxydul		0,36
Thonerde	33,64	31,66
Kieselsäure	37,94	39,08.

$$0,36 \text{ Fl} = 0,5 \text{ Si Fl}^4; \text{ also } 3,54 - 0,5 = 3,04 \text{ H}^2\text{O}.$$

Zwei Proben gaben 3,34 und 3,57, im Mittel 3,45 FeO; es sind also die 3,2 FeO³ als 2,88 FeO und die 3,04 FeO³ als 2,736 FeO zu berechnen.

				At.	
H ² O	3,04	=	H	0,34	34
K ² O	0,37		K	0,31	0,8
Na ² O	2,13		Na	1,58	6,9
CaO	0,16		Ca	0,11	0,3
MnO	0,36		Mn	0,28	0,5
FeO	2,80		Fe	2,18	3,9
MgO	10,46		Mg	6,28	26,2
AlO ³	32,65		Al	17,37	31,8
(B ² O ³	9,52)		B	2,99	27,2
SiO ²	38,51		Si	17,97	64,2
	100.				

	gef.	angen.
Al : Si =	1 : 2,02	1 : 2
B : Al =	1 : 1,17	1 : 1
Ř : Al =	1 : 1,03	1 : 1
Ř : Ř =	1 : 4,0	1 : 4
Ř : H =	1 : 4,4	1 : 3

Formel:



Oder



Berechnung:

$$K : Na = 1 : 9; (Ca, Mn, Fe) : Mg = 1 : 6$$

$$(Ca, Mn) : Fe = 1 : 5$$

$$Ca : Mn = 2 : 3$$

3	H =	3	=	H ² O	2,13
0,1	K =	3,9		K ² O	0,37
0,9	Na =	20,7		Na ² O	2,19
0,038	Ca =	1,5		CaO	0,18
0,057	Mn =	3,1		MnO	0,32
0,475	Fe =	26,6		FeO	2,70
3,43	Mg =	82,3		MgO	10,82
4	Al =	218,4		AlO ³	32,40
4	B =	44		B ² O ³	11,02
8	Si =	224		SiO ²	37,87
40	O =	640			100.

1267,5.

No. 5. (4.)

Tormalin von Orford.

Berechnung der älteren Versuche unter Annahme von 0,5 Fl und des Eisens als FeO.

3,49 Glühverlust minus 0,68 Si Fl⁴ = 2,81 H²O

H ² O	2,81	=	H	0,31	^{Al.} 31
K ² O	1,52	{	K	1,13	5
Na ² O			Na		
Ca O	0,77		Ca	0,55	1,4
Mg O	10,89		Mg	6,534	27,2
Fe O	2,88		Fe	2,24	4
Al O ³	33,15		Al	17,63	32,3
B ² O ³	9,86		B	3,1	28
Si O ²	38,33		Si	17,9	64
<hr/>					
100,21.					

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2 \quad 1 : 2$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,15 \quad 1 : 1$$

$$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 1 \quad 1 : 1$$

$$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 6,4 \quad 1 : 6.$$

Dann ist H : R = 5 : 1 (gef. = 6 : 1).

$$\dot{\text{R}} \ddot{\text{R}} \text{Al B Si}^3 \text{O}^{10} =$$

$$\left. \begin{matrix} \text{H}^5 \\ (\text{Na, K}) \end{matrix} \right\} \ddot{\text{R}}^5 \text{Al}^6 \text{B}^8 \text{Si}^{12} \text{O}^{60}$$

$$\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mg} = 1 : 3 : 20$$

5 H	=	5	=	H ² O	2,38
Na		23		Na ² O	1,64
0,25 Ca		10		Ca O	0,74
5 Mg		120		Mg O	10,59
0,75 Fe		42		Fe O	2,85
6 Al		327,6		Al O ³	32,58
6 B		66		B ² O ³	11,11
12 Si		336		Si O ²	38,11
60 O		960			100.
<hr/>					
1889,6.					

No. 6. (8.)

Schwarzer Turmalin von Texas, Lancaster Co., Pennsylvanien.

Werden auch hier 0,36 Fl angenommen, so sind 3,3
— 0,5 = 2,8 H² O vorhanden, und man hat:

				At.
H ² O	2,80	=	H 0,31	31
K ² O	0,73		K 0,606	1,5
Na ² O	2,00		Na 1,48	6,5
Ca O	0,71		Ca 0,507	1,2
Mg O	9,11		Mg 5,46	22,8
Mn O	0,09		Mn 0,07	0,1
Fe O	2,98		Fe 2,32	4,1
Al O ³	34,56		Al 18,38	33,7
(B ² O ³)	8,57		B 2,70	25
Si O ²	38,45		Si 17,94	64
	<u>100.</u>			

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,9	= 1 : 2
B : Al	= 1 : 1,3	1 : 1
Ř : Al	= 1 : 1,2	1 : 1
Ř : Ř	= 1 : 3,37	1 : 4
Ř : H	= 1 : 3,9	1 : 3.

Formel = No. 4.

K : Na = 1 : 4, Ca : Fe : Mg = 1 : 3 : 16.

3 H	=	3	=	H ² O	2,12
0,2 K		7,8		K ² O	0,74
0,8 Na		18,4		Na ² O	1,95
0,2 Ca		8		Ca O	0,88
3,2 Mg		76,8		Mg O	10,04
0,6 Fe		33,6		Fe O	3,39
4 Al		218,4		Al O ³	32,21
4 B		44		B ² O ³	10,99
8 Si		224		Si O ²	37,68
40 O		640			<u>100.</u>
		<u>1274.</u>			

No. 7. (5.)

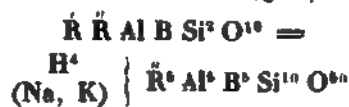
Turmalin von Monroe.

Angenommen wie in No. 6 0,36 Fluor = 0,5 Si F¹.
 Und da der Glühverlust = 3,82, so kommen 2,82 H¹ O in
 Anrechnung. Das Eisen ist als Fe O berechnet.

				At.
H ¹ O	2,82	= H	0,31	31
K ² O	0,44	K	0,365	0,0
Na ² O	1,82	Na	1,35	6
Ca O	1,81	Ca	1,29	3
Mg O	9,90	Mg	5,94	24,7
Fe O	4,07	Fe	3,16	5,6
Al O ³	31,18	Al	16,588	30,4
(B ¹ O ³)	8,95	B	2,81	20,6
Si O ³	39,01	Si	18,20	65
	<u>100.</u>			

	angenommen
Al : Si = 1 : 2,14	1 : 2
B : Al = 1 : 1,18	1 : 1
Ř : Al = 1 : 0,9	1 : 1
Ř : Ř = 1 : 4,8	1 : 5.

Demnach wäre H : Ř = 4 : 1 (gef. = 4,5 : 1).



Berechnung.

K : Na = 1 : 6. Ca : Fe : Mg = 1 : 2 : 9.

4 H =	■	=	H ² O	2,26
0,14 K	5,46		K ² O	0,41
0,86 Na	19,78		Na ² O	1,68
0,42 Ca	16,8		Ca O	1,48
0,83 Fe	46,48		Fe O	3,76
3,75 Mg	90		Mg O	9,43
5 Al	273		Al O ³	32,26
5 B	55		B ¹ O ³	11,00
10 Si	280		Si O ³	37,72
50 O	800			<u>100.</u>
	<u>1590,52.</u>			

No. 8. (7.)

Schwarzer Turmalin von Godhaab, Grönland.

A. Mitscherlich bestimmte in diesem T. das FeO zu 4,46 Proc. Ich hatte $4,91 \text{ Fe O}^3 = 4,42 \text{ Fe O}$ gefunden.

Nimmt man 0,36 Proc. Fluor, wie in den ähnlichen T. an, so sind $3,11 - 0,5 \text{ Si Fl}^4 = 2,61 \text{ H}^2 \text{ O}$ vorhanden, und man hat:

					At.
$\text{H}^2 \text{ O}$	2,61	=	H	0,27	
$\text{K}^2 \text{ O}$	0,43		K	0,36	0,9
$\text{Na}^2 \text{ O}$	2,00		Na	1,50	6,5
Ca O	1,25		Ca	0,89	2
Mg O	9,51		Mg	5,70	24
Fe O	4,42		Fe	3,44	6
Al O^3	34,26		Al	18,22	
$(\text{B}^2 \text{ O}^3)$	7,82		B	2,46	
Si O^2	37,70		Si	17,60	
	100.				

Hier ist

angenommen

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,89 = 1 : 2$$

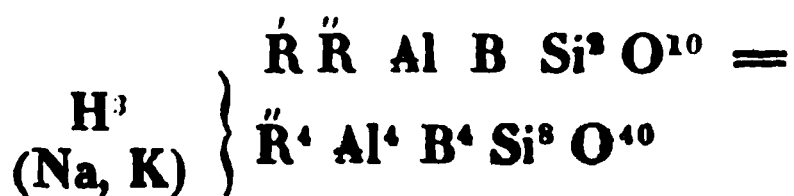
$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,5$$

$$\text{R}' : \text{Al} = 1 : 1,05 \quad 1 : 1$$

$$\text{R}' : \text{R}'' = 1 : 4,3 \quad 1 : 4$$

Offenbar ist $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$, allein die Thonerde ist, wie in vielen der älteren Analysen etwas zu hoch bestimmt. Die Si-Bestimmung als richtig vorausgesetzt, würden nur $17,2 \text{ Al} = 32,33 \text{ Al O}^3$ vorhanden seyn, und dann würde $\text{B}^2 \text{ O}^3 = 9,75 \text{ Proc.} = \text{B } 3,04 = 27,7 \text{ At.}$ seyn, so dafs $\text{B} : \text{Al} = 27,7 : 31,5 = 1 : 1,14$, d. h. $= 1 : 1$ wird.

Man darf daher unbedenklich die Formel



annehmen.

Ist $K : Na = 1 : 7$, $Ca : Fe : Mg = 1 : 3 : 12$, so giebt die Berechnung:

3 H	= 3	= H ² O	2,11
$\frac{1}{8}$ K	4,875	K ² O	0,46
$\frac{7}{8}$ Na	20,125	Na ² O	2,12
$\frac{1}{4}$ Ca	10	Ca O	1,10
3 Mg	72	Mg O	9,39
$\frac{3}{4}$ Fe	42	Fe O	4,22
4 Al	218,4	Al O ³	32,10
4 B	44	B ² O ³	10,95
8 Si	224	Si O ²	37,55
40 O	640		<u>100.</u>
	<u>1278,4.</u>		

No. 9. (10.)

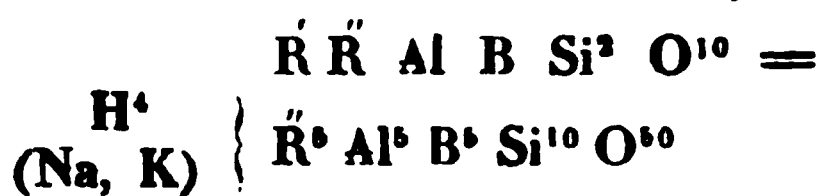
Schwarzer Turmalin von Havredal bei Kragerøe.

Angenommen 0,36 Fl = 0,5 Si Fl⁴, also 2,93 — 0,5 = 2,43 H² O.

				At.
H ² O	2,43	=	H	0,27
K ² O	0,32		K	0,266
Na ² O	1,78		Na	1,32
Ca O	0,80		Ca	0,57
Mg O	9,43		Mg	5,66
Fe O	7,58		Fe	5,89
Al O ³	31,26		Al	16,63
(B ² O ³)	9,29		B	2,92
Si O ²	37,11		Si	17,18
	<u>100.</u>			

Al : Si	= 1	: 2,01	=	1 : 2	angenommen
B : Al	= 1	: 1,14		1 : 1	
Ř : Al	= 1,16	: 1		1 : 1	
Ř : Ř	= 1	: 5,3		1 : 5	
Ř : H	= 1	: 4,0		1 : 4	

Also



4 H	= 4	= H ² O	2,24
$\frac{1}{9}$ K	4,33	K ² O	0,32
$\frac{8}{9}$ Na	20,44	Na ² O	1,71
$\frac{10}{3}$ Mg	80	Mg O	8,28
$\frac{6}{3}$ Fe	93,33	Fe O	7,45
5 Al	273	Al O ³	31,86
5 B	55	B ² O ³	10,87
10 Si	280	Si O ²	37,27
50 O	800		<u>100.</u>
	<u>1610,1.</u>		

No. 10. (9.)

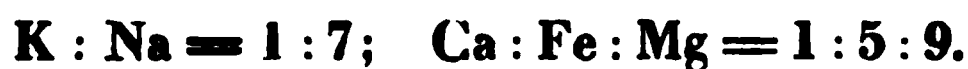
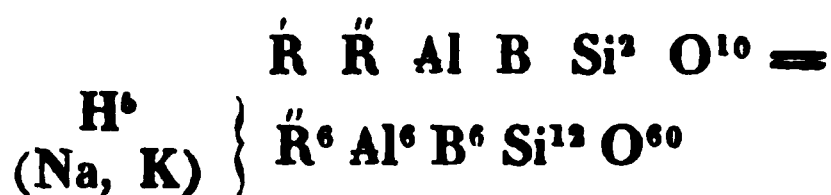
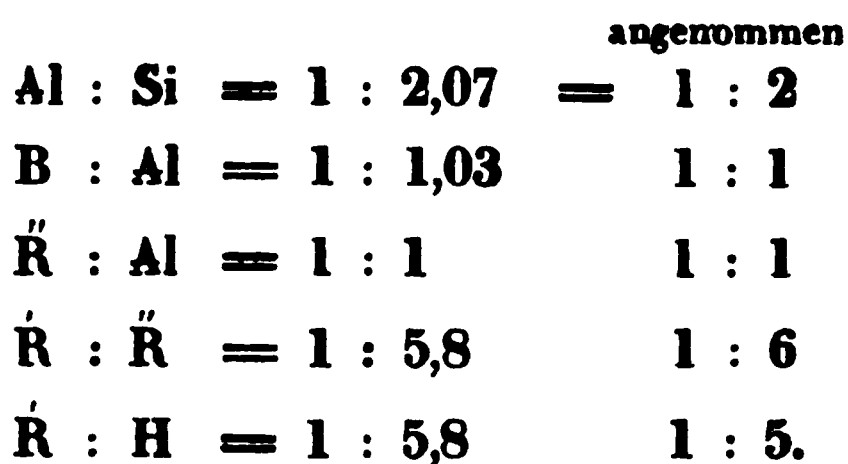
Braunschwarzer Turmalin vom Gotthardt.

In diesem T. bestimmte A. Mitscherlich das Eisen als 5,66 Fe O.

Der von mir gefundene Eisengehalt entspricht 7,23 Fe O.

Unter Annahme von 0,36 Fl sind $3,25 - 0,5 = 2,75$ H² O vorhanden.

H ² O	2,75	=	H	0,30		At.
K ² O	0,28		K	0,232	0,6	} 5,2
Na O	1,43		Na	1,06	4,6	
Ca O	1,31		Ca	0,93	2,3	} 30,3
Mg O	7,27		Mg	4,36	18,0	
Fe O	7,23		Fe	5,62	10,0	
Al O ³	31,41		Al	16,71		30,6
(B ² O ³)	10,32		B	3,25		29,5
Si O ²	38,00		Si	17,73		63,3
	<u>100.</u>					



5 H	= 5	= H ² O	2,33
$\frac{1}{2}$ K	4,875	K ² O	0,30
$\frac{7}{2}$ Na	20,125	Na ² O	1,40
$\frac{2}{5}$ Ca	16	Ca O	1,16
$3\frac{3}{5}$ Mg	86,4	Mg O	7,45
2 Fe	112	Fe O	7,44
6 Al	327,6	Al O ³	31,83
6 B	66	B ² O ³	10,86
12 Si	336	Si O ²	37,23
60 O	960		100.
	<u>1934.</u>		

No. 11. (12.)

Schwarzer Turmalin von Haddam, Connecticut.

Unter Annahme von 0,5 Proc. Fluor, ist die Zusammensetzung:

					At.
H ² O	1,81	=	H	0,20	
K ² O	0,73		K	0,606	1,6
Na ² O	1,60		Na	1,19	5,2
Ca O	1,33		Ca	0,95	2,3
Mg O	8,60		Mg	5,16	21,5
Fe O	8,54		Fe	6,64	11,9
Al O ³	30,87		Al	16,42	30
(B ² O ³)	9,02		B	2,84	26
Si O ²	37,50		Si	17,50	62,5
	<u>100.</u>				

Al : Si = 1	: 2,08	angen. 1 : 2
B : Al = 1	: 1,1	1 : 1
Ř : Al = 1,2	: 1	1 : 1
Ř : Ř = 1	: 5,2	1 : 5.

Also gleich Monroe und Havredal.

No. 12. (11.)

Schwarzer Turmalin von Ramfossen bei Snarum in Norwegen.

Das Verhalten dieses T. in der Hitze wurde oben (S. 382) angeführt.

Ist der Glühverlust = 2,39 Proc., so sind, da 0,55 Fl = 0,75 Si Fl⁴, 1,64 H² O vorhanden.

H ² O	1,64	=	H	0,18	At.	
K ² O	0,53		K	0,44	1,1	} 4,7
Na ² O	1,13		Na	0,84	3,6	
Ca O	0,65		Ca	0,46	1,1	} 36,4
Mg O	7,94		Mg	4,76	19,8	
Fe O	11,16		Fe	8,68	15,5	
Al O ³	30,00		Al	15,96		29,2
(B ² O ³)	9,73		B	3,06		28
Si O ²	37,22		Si	17,37		62
	<u>100.</u>					

Al : Si = 1	: 2,1	angen. 1 : 2
Al : B = 1	: 1,0	1 : 1
Ř : Al = 1,24	: 1	1 : 1
Ř : Ř = 1	: 7,7.	

Ist letzteres = 1 : 6, so ist dieser T. gleich denen von Orford und vom Gotthardt.

No. 13.

Schwarzer Turmalin (Magnesia - Eisen - T.) von Elba.

Kleinere und größere vielstreifige Prismen, zum Theil mit Endigungsflächen, verwachsen mit wasserhellen und mit

braunen Quarzkrystallen. Auf einem feinkörnigen gelblichen Granit, der durch einzelne weiße Orthoklaskrystalle porphyrtig erscheint.

Dieser T. ist nur an sehr dünnen Kanten mit rothbrauner Farbe durchsichtig. Sein Pulver ist grau.

V. G. = 3,059.

In starker Glühhitze verwandelt sich das grobe Pulver in eine stark gesinterte braunschwarze Masse, die, bis auf einzelne Quarzpartikel, ganz homogen erscheint. Glühverlust 2,50 Proc.

a) Analyse mit kohlensaurem Natron.

b) Analyse des geglühten mit HFl.

c) Eisenbestimmung im Boraxglas.

	a.	b.	c.
Fluor	0,15		
Kieselsäure	38,20		
Thonerde	29,19	30,84	
Eisenoxydul	9,49	10,38	10,61
Manganoxydul	6,23	0,58	
Magnesia		7,32	
Kalk	0,59	0,90	
Natron		2,19	
Kali		0,25.	

$$0,15 \text{ Fl} = 0,205 \text{ Si Fl}^1$$

$$2,50 - 0,205 = 2,295 \text{ H}^2 \text{ O}.$$

Also im Mittel:

			At.	
H ² O	2,29	=	H	0,25
K ² O	0,25		K	0,208
Na ² O	2,19		Na	1,625
Ca O	0,74		Ca	0,53
Mg O	6,77		Mg	4,06
Mn O	0,58		Mn	0,45
Fe O	9,93		Fe	7,72
Al O ³	30,02		Al	15,97
(B ² O ³)	9,03		B	2,84
Si O ²	38,20		Si	17,83
	<u>100.</u>			

At.

0,5 } 5,7
5,2 }

1,3 }
16,0 } 31,9
0,8 }

29,3

26

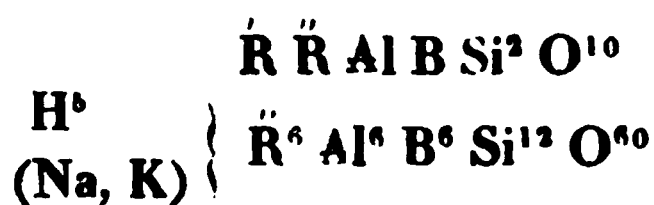
63,7

Die Angaben der AlO^3 in *a* und *b* beziehen sich auf die direct gefundenen Mengen, wie sie nach dem Glühen und darauf folgenden Auswaschen ermittelt wurden. Die 30,84 sind $= 16,4 \text{ Al} = 30 \text{ At.}$ ($\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,12$).

Hier ist

$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,17$	angenommen $= 1 : 2$
(oder $1 : 2,12$)	
$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,1$	$1 : 1$
$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1,1 : 1$	$1 : 1$
$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 5,6$	$1 : 6.$

Unter dieser Annahme muß $\dot{\text{R}} : \text{H} = 1 : 5$ seyn.



Berechnung:

$$\text{K} : \text{Na} = 1 : 10 — \text{Mn} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mg} = 0,15 : 0,25 : 2,6 : 3,0$$

5	H	=	5	=	$\text{H}^2 \text{O}$	2,20
0,09	K	=	3,51		$\text{K}^2 \text{O}$	0,22
0,91	Na	=	20,93		$\text{Na}^2 \text{O}$	1,44
0,25	Ca	=	10		Ca O	0,71
3	Mg	=	72		Mg O	6,14
0,15	Mn	=	8,25		Mn O	0,55
2,6	Fe	=	145,6		Fe O	9,58
6	Al	=	327,6		AlO^3	31,49
6	B	=	66		$\text{B}^3 \text{O}^3$	10,74
12	Si	=	336		SiO^2	36,83
60	O	=	860			100.
						<hr/>
						1954,89.

No. 14. (14.)

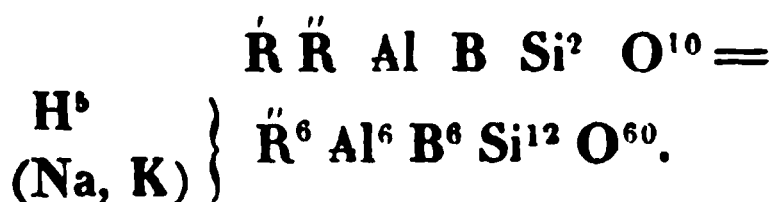
Schwarzer Turmalin von Unity, New-Hampshire.

Angenommen 0,36 Proc. Fluor.

Da 2,22 Glühverlust, so sind $2,22 - 0,5 = 1,72 \text{H}^2 \text{O}$ vorhanden.

				At.	
H ² O	1,72	=	H	0,19	
K ² O	1,94		Na	1,44	6,3
Na ² O					
CaO	1,02		Ca	0,73	1,8
MgO	6,32		Mg	3,79	15,8
FeO	13,23		Fe	10,29	18,3
AlO ³	30,44		Al	16,19	29,7
(B ² O ³)	9,04		B	2,84	26
SiO ²	36,29		Si	16,94	60,5
	<u>100.</u>				

		angenommen
Al : Si = 1	: 2,0	1 : 2
B : Al = 1	: 1,1	1 : 1
Ř : Al = 1,2	: 1	1 : 1
Ř : Ř = 1	: 5,7	1 : 6



Dieser T. enthält fast gleiche At. von Mg und Fe.

No. 15. (15.)

Schwarzer Turmalin von Krumman in Böhmen.

Unter Annahme von 0,4 Proc. Fl und bei 2,66 Proc. Glühverlust ergeben sich:

				At.	
H ² O	2,11	=	H	0,23	
K ² O	0,30		K	0,25	0,6
Na ² O	1,36		Na	1,01	4,4
CaO	0,44		Ca	0,31	0,8
MgO	3,84		Mg	2,30	9,6
FeO	11,58		Fe	9,00	16,0
AlO ³	34,12		Al	18,15	33,3
(B ² O ³)	9,82		B	3,09	28
SiO ²	36,43 ¹⁾		Si	17,00	60,7
	<u>100.</u>				

1) Früher irrthümlich 38,43.

		angenommen
Al : Si = 1	: 1,82	1 : 2
	(1,1 : 2)	
B : Al = 1	: 1,2	1 : 1
Ř : Al = 1	: 1,26	1 : 5
Ř : Ř = 1	: 5,3	1 : 5
Ř : H = 1	: 4,6	1 : 4
K : Na = 1 : 7 — Ca : Mg : Fe = 1 : 12 : 20		

	$\left. \begin{matrix} H^4 \\ (Na, K) \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \ddot{R}^5 \\ R^5 \end{matrix} Al^5 B^5 Si^{10} O^{50}$	
4 H	= 4	= H ² O	2,18
$\frac{1}{8}$ K	4,87	K ² O	0,36
$\frac{7}{8}$ Na	20,12	Na ² O	1,64
$\frac{2}{11}$ Ca	7,27	Ca O	0,61
$\frac{20}{11}$ Mg	43,63	Mg O	4,39
3 Fe	168	Fe O	13,04
5 Al	273	Al O ³	30,98
5 B	55	B ² O ³	10,57
10 Si	280	Si O ²	36,23
50 O	800		100.
	<hr/>		
	1655,89.		

(Schluß im nächsten Heft.)

III. Zur Theorie der Farben; von Dr. J. J. Müller.

(Auf Wunsch des Hrn. Verf. aus d. Arch. f. Ophthalmologie Bd. XIV.)

Jede der drei Größen Farbenton, Sättigung, Helligkeit, welche das Bewußtsein in einer Farbenempfindung unterscheidet, ist einer unabhängigen Reihe von Bestimmungsweisen fähig und bildet somit für sich eine Mannigfaltigkeit. Näher findet von der einen zu der andern Bestimmungsweise ein stetiger Uebergang statt und die Vergleichung der ein-

zeln Quanten jeder Mannigfaltigkeit kann durch Messung geschehen. Der Beweis für den letzteren Satz ist ein metaphysischer und kann, so viel ich sehe, nur für die Intensität der Empfindung geführt werden, wo er denn auch sofort aus diesem Begriffe entspringt. Auf die Intensität sind aber Farbenton und Sättigung zurückführbar. Das bestimmte Einzelne der vorliegenden Grössengattung, die Farbe, ist also bestimmbar durch drei unabhängig von einander und stetig veränderliche messbare Grössen; die Farben bilden daher eine stetige Mannigfaltigkeit von drei Dimensionen, deren Quanten in Einheiten ausdrückbar sind ¹⁾.

Die Eigenthümlichkeit der Beziehungen, welche zwischen den Punkten der Mannigfaltigkeit der Farben bestehen und darum die letztere vor anderen charakterisiren, ist die, daß im Allgemeinen erst zwischen fünf Punkten eine Gleichung besteht. Daraus folgt, wie schon Hr. Helmholtz hervorhebt, daß die Bewegung eines Punktsystemes der Mannigfaltigkeit mit relativen Verschiebungen seiner Elemente nach drei Hauptrichtungen verknüpft ist.

Die Mannigfaltigkeit der Farben — und dies unterscheidet sie, wie die Ausmessung des Gesichtsfeldes durch das Augenmaass, in einer neuen Hinsicht von der gleichfach ausgedehnten Mannigfaltigkeit des Raumes — ist als Einheitliches eine Function gewisser neuer Veränderlicher, die in den Eigenschaften des Auges begründet sind. Für zwei grosse Gruppen, das normale und das farbenblinde Auge, konnte über die Richtigkeit dieses Satzes kein Zweifel auftauchen; die Strenge aber, mit der er auch für die verschiedenen physiologischen Zustände gilt, verdient hervorgehoben zu werden.

In der That, die Erregung in einer Faser des Opticus ist eine Function des Lichtes, das auf ihr peripheres Ende

1) Vergl. Riemann, Ueber die Hypothesen, welche der Geometrie zu Grunde liegen. Abhandl. der k. Gesellsch. der Wissensch. in Göttingen XIII.

Helmholtz, Ueber die Thatsachen, die der Geometrie zu Grunde liegen. Nachrichten d. k. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen 1868.

fällt, und ihrer Erregbarkeit. Das Licht, das unmittelbar die Erregung bedingt, hängt aber ab von den Eigenschaften des Lichtes, das in das Auge fällt, und von den Veränderungen, welche dieselben im Auge erleiden. Von diesen drei Variablen ist nun im Allgemeinen nur die Eigenschaft des Lichts vor dem Eintritt ins Auge für die verschiedenen Augen dieselbe, mit den beiden andern muß daher die Erregung noch variiren. Letztere selber ist aber erst durch eine neue veränderliche Function mit der Empfindung verknüpft.

Es geht hieraus hervor, daß die Farbentafel, die ein Beobachter aus seinen Versuchen construirt, im Allgemeinen nur für die beobachtende Stelle seines Auges streng richtig und auch da eine Function der Erregbarkeit ist. Für die Beobachtung ergibt sich die wichtige Forderung, die Erregbarkeit möglichst constant zu erhalten.

1. Thatsächliche Grundlagen der Farbentheorie.

Die Beziehungen zwischen den einzelnen Punkten der Mannigfaltigkeit werden durch die Mischung der Farben gewonnen. Die Mischungsversuche müssen daher die eigentliche Grundlage der Farbentheorie bilden. Da sie aber stets die Veränderungen des Lichts im Auge einschließen, so entsteht die weitere Aufgabe, den Einfluß dieser für ihre Elimination zu ermitteln.

In den folgenden Untersuchungen war dieser Gesichtspunkt maßgebend. Sie sind im Institute des Hrn. Geheimrath Helmholtz ausgeführt. Die Güte, mit der mein hochverehrter Lehrer mir seine Unterstützung zuwandte, verbindet mich ihm in unwandelbarer Dankbarkeit.

Ueber die Mischung der Spectralfarben.

1.

In den Untersuchungen der Hrn. Helmholtz und Maxwell über die Mischung der Spectralfarben ¹⁾ liegt ein

1) Helmholtz, Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben, Pogg. Ann. Bd. 87, S. 15. Physiol. Optik. 279. 845.

Maxwell, *On the Theory of Compound Colours, and the Relations of the Colours of the Spectrum.* Phil. Trans. 1860. 57.

Widerspruch hinsichtlich des Verhaltens der Sättigung, welche die Mischfarben relativ zu den entsprechenden homogenen Farben des Spectrums zeigen. Durch die Sättigungsverhältnisse wird nun sowohl die Form der Farben-
tafel, als die Möglichkeit bestimmt, die physiologischen Grundfarben aus den Mischungsversuchen abzuleiten. Es war daher gerechtfertigt, sie zum Object einer neuen Untersuchung zu machen.

Der für Experimentaluntersuchungen allgemein gültige Grundsatz, die Erscheinungen in den einfachst möglichen Abhängigkeiten darzustellen, verlangt die Mischung von zwei Spectralfarben. Diese Methode ist darum den Maxwell'schen Bestimmungen aus der Mischung dreier Spectralfarben zu Weisß vorzuziehen. Letztere führen nicht nur eine größere Anzahl von Variabeln ein, sie impliciren auch die quantitative Bestimmung der Farben, während jene, soweit es sich nur um die allgemeine Form der Mannigfaltigkeit handelt, rein qualitativ möglich ist. Auf die Lichtstärken influencirt aber die ganze Reihe der vom Lichte durchstrahlten Medien in viel complicirter Weise als auf die Qualitäten des Lichtes.

Aus diesem Gesichtspunkte entspringt unmittelbar die allgemeine Forderung der Versuche: Es sind zwei Farbenfelder, das eine gebildet aus einer homogenen Spectralfarbe, das andere gemischt aus zwei Spectralfarben, bei gleichem Farbentone und gleicher Helligkeit in ihrer Sättigung zu vergleichen. — Diese Prüfung ist über das ganze Feld der Combinationen zweier Spectralfarben, soweit in experimentellen Untersuchungen von solchen überall die Rede seyn kann, auszudehnen. Nur die complementären Farben fallen aus der Reihe. Aus leicht ersichtlichen Gründen ist dabei der subjectiven Methode der Vorzug zu geben.

Die Herstellung der Felder erreichte ich durch die folgende Anordnung (Fig. 1 Taf. III). Von einem feststehenden Spiegel reflectirt, fällt das diffuse Licht des Himmels durch die Spalten eines Schirmes S_1 , welcher in eine Oeff-

nung des Fensterladens eingefügt ist, in das verdunkelte Beobachtungszimmer. Der Schirm enthält zwei übereinander befindliche verticale Spalten von 3 Cm. Höhe, welche, horizontal gegen einander beweglich, in beliebiger Entfernung von einander und beliebiger Breite eingestellt werden können. Der untere rechte Spalt (Fig. 1 a Taf. III, die eine schematische Andeutung von dem Schirme giebt) heiße s'_1 , der obere linke s''_1 . — In drei Meter Entfernung von S_1 sind Prisma und Linse aufgestellt, welche von s'_1 und s''_1 zwei spectrale Bilder entwerfen. Das Prisma P ist ein gleichseitiges Münchener Flintglasprisma, die Linse L eine achromatische Steinheil'sche Linse von 40 Cm. Brennweite. Hinter der Linse befindet sich ein Diaphragma D , dessen rechteckförmige Oeffnung in der Richtung der Breite mittels einer Schraube beliebig erweitert oder verengert werden kann. — Im Orte der spectralen Bilder steht der von Hrn. Helmholtz construirte und Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 3, sowie Physiol. Optik. S. 304 beschriebene Schirm S_2 , dessen beide verticale Spalten s'_2 und s''_2 genannt seyn sollen; s'_2 sey, von der Rückseite des Schirmes gesehen, der rechte, s''_2 der linke. Auf der vordern Seite sind (wie in Fig. 1 b besonders gezeichnet) auf den versilberten Schlitten die zwei reinen Spectren σ_1 und σ_2 wahrzunehmen; sie liegen über einander, σ_1 , das s'_1 entspricht oben, σ_2 dem Spalt s''_1 entsprechend unten, und sind horizontal gegen einander verschoben: σ_1 von der Mittellinie gegen s''_2 , und σ_2 gegen s'_2 hin.

Sind die Spalten s'_2 und s''_2 geöffnet, so fallen im Allgemeinen vier Spectralfarben durch dieselben; es kann aber mit Leichtigkeit die eine davon abgeblendet werden, so daß jetzt, wie verlangt, drei homogene Farben für die Beobachtung zur Verfügung stehen. Diese treffen das Objectiv eines astronomischen Fernrohrs F , welches unmittelbar hinter S_2 auf das Diaphragma D eingestellt ist. Es vereinigt zunächst alle drei durch die Spalten gegangenen Farben in ein einziges Farbenfeld von der Form der Oeffnung des Diaphragma. Durch ein zwischen S_2 und das Objectiv des Fernrohrs pas-

send eingeschobenes, sehr schwach ablenkendes Prisma p (von 3° brechendem Winkel) kann aber immer eine solche Trennung derselben erzielt werden, daß zwei Farbfelder neben oder über einander erscheinen: das eine gemischt aus zwei Farben, das andere gebildet von der dritten Farbe. Unmittelbare Berührung beider wird durch Einstellung der Breite des Diaphragma D erreicht. — Sind durch die Lage und Breite von s' , und s'' , die Spectren σ_1 und σ_2 gegeben, so hängt der Farbenton der Felder noch ab von dem Orte der Spalten s'_2 und s''_2 in den Spectren, und ihre Helligkeit von der Breite dieser Spalten. Beide, Farbenton und Helligkeit der drei homogenen Farben passend herauszufinden, ist die jedesmalige Aufgabe des Versuches. Ehe ich die Art, wie diese Bestimmung geschieht, näher bespreche, will ich einige Bemerkungen beifügen über die Bedingungen, welchen die einzelnen Theile der Zusammenstellung zu genügen haben.

Es kommt in der Anordnung Alles darauf an, möglichst homogene Spectralfarben zu gewinnen und den Farbfeldern die möglichst zweckmäßige Form für die Vergleichung zu geben. Die erste Forderung verlangt die Herstellung *reiner* Spectren und die Einstellung der Spalten s'_2 und s''_2 in den Ort derselben, parallel den Fraunhofer'schen Linien. Um jene zu erzielen, müssen die Spalten in S_1 schmal und vertical seyn; das Prisma P soll symmetrisch zu denselben, mit verticaler brechender Kante im Minimum der Ablenkung aufgestellt werden; die Linse L und das Diaphragma D sind symmetrisch in Beziehung auf die Symmetrieaxe der Spalten in S_1 und des Prisma P zu stellen, wenn man sich dieselbe durch das Prisma im Minimum der Ablenkung gebrochen denkt; die Oeffnung von D endlich darf nur den mittleren, nicht zerlegten Theil des Lichtbündels durchlassen. Diesen Bedingungen konnte ich theils durch Beurtheilung von bloßem Auge, theils durch die Benutzung von Reflexions- und Brechungsbildern in einer Weise Genüge leisten, welche für die vorliegenden Zwecke vollkom-

men befriedigt. — Die richtige Einstellung der Spalten des Schirmes S_2 in den Ort des Spectrums wird durch das Verschwinden der different farbigen Säume des Feldes erkannt, welches eine einzelne Farbe, durch einen Spalt fallend, liefert. Sehr zweckmäfsig controlirt man sie, indem man durch den Spalt hindurch mit einer passend gewählten Lupe einen Theil des Spectrums betrachtet. Die Fraunhofer'schen Linien müssen dann gleichzeitig mit den Rändern des Spaltes deutlich und parallel zu den letztern erscheinen, und bei Bewegung des Auges darf keine perspectivische Verschiebung beider gegen einander eintreten. Diese Beobachtung giebt gleichzeitig eine Controle für die Einstellung des Prisma ins Minimum der Ablenkung: die horizontalen und verticalen Linien des Spectrums müssen gleichzeitig deutlich gesehen werden. — Diffuses weisses Licht, welches, von den Wänden oder Objecten des Zimmers reflectirt, gegen die optischen Apparate strömt, wurde durch Schirme möglichst abgehalten; Reflexionen des Lichts in den Apparaten selber (an der Rückfläche des Prisma und den metallischen Flächen des Schirmes S_2 und des Diaphragma) war durch Schwärzung der Theile vorgebeugt.

Die Beurtheilung der Farbenfelder verlangt die Berücksichtigung der folgenden Momente. Es ist bekannt, dafs ein farbiges Feld für eine feine Beurtheilung durchaus eine hinreichende scheinbare Gröfse haben mufs. Bei passender Wahl der Vergrößerung des Fernrohrs läfst sich dies auch für eine bescheidene Gröfse des Prisma P immer leicht erreichen. Die Helligkeit der Farbenfelder darf weder zu schwach noch blendend seyn. Gröfse Tageshelligkeit ist immer am Günstigsten, da sich dann die Spalten am meisten verengern, also die Spectren am reinsten und die einzelnen Farben in den kleinsten Intervallen herstellen lassen; zu geringe Stärke des Tageslichtes darf keineswegs durch Erweiterung der Spalten compensirt werden. — Farbige Säume durch partielle Deckung beider Felder oder theilweises Auseinandertreten der beiden Farben des Mischfeldes sind durch sorgfältige Einstellung des Fernrohrs und zweckmäfsige Rich-

tung der brechenden Kante des Prisma p zu vermeiden. Prisma P und Linse L müssen von Ungleichartigkeiten oder Unreinigkeiten frei seyn, da sich alle in vergrößertem Maassstabe als dunkle Flecke im Farbenfelde präsentiren.

Im Versuche sind vor Allem die drei willkürlich gewählten Spectralfarben zu gewinnen. Zur Bestimmung der sechs Grössen, welche ihre Farbentöne und Helligkeit ausdrücken, dienen Breite und Lage der vier Spalten. Da in S_2 zwei Farben immer durch denselben Spalt gehen, so sind zwei Paare von diesen 8 Veränderlichen von einander abhängig, ihre Zahl reducirt sich also auf 6, der nothwendigen und hinreichenden Anzahl. — Für die Einstellung der Spalten s'_1 und s''_1 im Spectrum wird in den meisten Fällen einfach das bloße Auge genügen, indem man sich eben, ohne nähere Angaben zu beabsichtigen, einfach die Aufgabe stellt, zwei gewählte Farben zu einer dritten zu mischen. Wo es sich aber um die genauere Bestimmung des Ortes jener Farben im Spectrum, der relativen Lage zu den Fraunhofer'schen Linien oder der Wellenlänge, handelt, da ist ein complicirteres Verfahren nöthig, das unten näher besprochen wird.

Liegen die drei homogenen Farben in den Feldern vor, so ist man bei der eigentlichen Aufgabe angelangt, durch genaue Abstufung ihrer Lichtstärken, d. h. der vier Spaltbreiten, Farbenton und Helligkeit der Felder gleich zu machen. Ist dieß erreicht, so kann die Sättigung beider verglichen werden. Bei diesem Verfahren sind, soll es übereinstimmende Resultate liefern, gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Dem beobachtenden Auge ist am Ocular des Ferulrohres eine feste und symmetrische Lage zu geben. Schwankt es hin und her, so tritt von der einen Farbe bald mehr bald weniger Licht durch die Pupille und die Farbenfelder variiren, ohne daß objectiv etwas geändert worden wäre. Die Accommodation des Auges muß sorgfältig der Mischfarbe angepaßt seyn; denn mit dem Auftreten von ausschließlichen Zerstreuungskreisen für die eine Farbe erscheint an dem Rande diese Farbe allein und

dann färbt sich gewöhnlich das ganze übrige Feld in der entsprechenden Farbe. Sowohl Nachbilder als Contrastererscheinungen sind wohl in Betracht zu ziehen. Ihr Einfluß ergibt sich meist leicht bei Wiederholung der Vergleichung in verschiedener Reihenfolge und kleinen Aenderungen der Lichtstärke einer der drei Farben. Subjective Erscheinungen mischen sich bisweilen bei engem Spalte in S_2 sehr störend in die Felder. Man kann ihnen durch etwas größere Breite dieser Spalten, bei Verengung derjenigen in S_1 , einigermaßen begegnen. Die Verschiedenheit der Empfindung bei Aenderung des Ortes des Netzhautbildes ist schon hervorgehoben: sie sowohl als analoge Unterschiede in den Empfindungen beider Augen werden von den meisten Beobachtern, die beide aufmerksam vergleichen, sofort wahrgenommen.

Die Resultate dieser Beobachtungen sind die folgenden. Zunächst boten sich naturgemäfs die nahe beisammenliegenden Farben des Spectrums der Untersuchung dar. Für sie sind die Ergebnisse übersichtlich in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist dabei die Sättigung der Mischfarbe, wo keine Verminderung zu bemerken war, als spectral, wo aber eine solche sich zeigte, als weißlich oder weiß, je nach dem Grade der Verminderung, bezeichnet.

Componenten		Mischfarbe	Sättigung
Roth	Gelb	Orange	Spectral
Orange	Gelbgrün	Gelb	Spectral
Gelb	Grün	Gelbgrün	Weißlich
Gelbgrün	Blaugrün	Grün	Weiß
Grün	Cyan	Blaugrün	Weißlich
Blaugrün	Indigo	Cyan	Spectral
Cyan	Violett	Indigo	Spectral

Diese Tabelle zeigt in den Sättigungsgraden der Mischfarben eine durchaus symmetrische Anordnung in Beziehung auf das Grün. Alle Mischungen, wo Grün nicht auftritt, sind von demselben Sättigungsgrade wie die entsprechende Spectralfarbe; alle, wo es auftritt, zeigen eine Sättigungsverminderung und zwar ist diese klein, wenn Grün eine der

Componenten bildet, stärker, wenn es die Mischfarbe selbst ist. Es geht daraus hervor, daß das Grün jedenfalls eine ausgezeichnete Stellung in der Farbenreihe einnimmt.

Dies zeigte sich auch in den Mischungen von Gelb und Blaugrün zu Grün oder Gelbgrün und von Cyan und Gelbgrün zu Grün oder Blaugrün, welche alle weißlich ausfielen. Ebenso in der jetzt sich ausschließenden Reihe von Mischungen, wo die Componenten weiter auseinander im Spectrum liegen. Die Resultate dieser Reihe sind in der folgenden Doppeltabelle zusammengestellt. Es ist darin unter Roth das äußerste gewöhnlich sichtbare Roth des Spectrum verstanden, unter Violett die Farbe zwischen den Linien *G* und *H*, unter Grün die Farbe zwischen *b* und *F*, etwas näher jener Linie, unter Gelbgrün die Farbe von *E* bis *b*, unter Blaugrün diejenige der blauen Seite von *F*. Diese Definitionen sollen aber zunächst nur approximativen Sinn haben.

Compon.	Mischfarbe	Sättigung	Compon.	Mischfarbe	Sättigung
Roth	Orange	Spectral	Violett	Indigo	Spectral
Gelbgrün	Gelb	Spectral	Blaugrün	Cyan	Spectral
Roth	Orange	Weißlich	Violett	Indigo	Weißlich
Grün	Gelb	Weißlich	Grün	Cyan	Weißlich
	Gelbgrün	Weißlich		Blaugrün	Weißlich

Die Beobachtungen, welche beide Tabellen enthalten, lassen sich so zusammenfassen: *Alle Farben von Roth bis Gelbgrün einerseits, alle vom Violett bis zum Blaugrün andererseits geben unter sich Mischfarben von der Sättigung der entsprechenden dazwischen liegenden Spectralfarben. Grün mit irgend einer Farbe gemischt giebt eine Sättigungsterminderung.*

Da die Farben der Enden des Spectrums sich wieder nähern, so waren zu den angeführten Mischungen noch die folgenden zu fügen.

Componenten		Mischfarbe	Sättigung
Violett	Orange	Roth	Weißlich
Roth	Cyan	Indigo	Weißlich
		Violett	Weißlich
Roth	Indigo	Violett	Weißlich

Die Mischfarben sind hier alle weißlich. Eine besondere Anmerkung verdient aber die Mischung von Roth und Indigo zu Violett. Die geringere Sättigung der Mischfarbe gegenüber dem homogenen Violett ist zwar deutlich herauszufinden; jedoch giebt es Fälle, wo die beiden Felder kaum von einander unterschieden werden können. Man befindet sich hier oft, wie auch schon Hr. Aubert erwähnt, in der eigenthümlichen Lage, daß man zwar einen Unterschied der Felder sicher erkennt, aber nicht anzugeben weiß, ob er in der Sättigung oder in der Helligkeit oder im Farbentone liegt. Läßt er sich noch als der Helligkeit angehörend erkennen, und bringt man dann die Helligkeiten auf möglichste Gleichheit, so findet man die Mischfarbe deutlich weißlicher als die spectrale Farbe. Letzteres ist gerade bei den besten Tageshelligkeiten und bei der sorgfältigsten Vermeidung aller Nachbilder der Fall.

Ueberhaupt ist bei den Mischungen der dritten Tabelle eine sehr genaue Beobachtung der oben besprochenen Cautelen gefordert. Die erste und letzte derselben sind die schwierigsten von allen. Hier treten jene eigenthümlichen, von dem Schwanken der Accommodation bedingten Erscheinungen ganz besonders zu Tage. Von der einen Farbe muß immer nur außerordentlich wenig gewählt werden; der eine Spalt in S_2 wird daher sehr enge, so daß die subjectiven Erscheinungen im Farbenfelde sehr begünstigt werden. Endlich könnte wohl ein psychischer Grund mit im Spiele seyn, der in dem Auftreten einer sehr reinen Grundfarbe in der Mischung läge. Sind ja doch Roth und Grünblau ebenfalls nur sehr schwer zu Weiß zu vereini-

gen, und entspricht ja die berühmteste Zusammenstellung der Farben, die Triade Roth, Grün, Violett der italienischen Maler, den drei Grundempfindungen.

Es wurde oben schon hervorgehoben, daß eine Beobachtung streng nur für das eine Auge Gültigkeit hat. Beispiele von Verschiedenheiten für meine beide Augen sind folgende. Eine Mischung von Roth und Gelbgrün, welche dem rechten Auge grün im Vergleich zu dem spectralen Gelb erschien, war für das linke zu roth. Eine Mischung von Violett und Blaugrün, welche das rechte Auge von dem spectralen Indigo nicht unterschied, erschien dem linken mehr cyanblau. Roth und Indigo, für das rechte Auge zusammengesetzt zu einem Violett, das im Farbentone dem spectralen gleich war, zeigten dem linken Auge eine Purnuance. Violett und Orange für das linke Auge zu Roth zusammengesetzt, boten dem rechten ein Rosa dar. Diese Unterschiede erklären sich unter der Annahme, daß jedesmal die brechbareren Strahlen der Mischung vom Pigmente des rechten Auges weniger stark absorbiert werden, als von dem des linken.

Die obigen Beobachtungen weichen von den Resultaten, die Th. Young, Helmholtz und Maxwell gewonnen, einigermaßen ab.

Th. Young sagt ¹⁾: »*It is certain, that the perfect sensations of yellow and of blue are produced respectively by mixtures of red and green and of green and violet light.*« Wenn auch Young, so viel mir bekannt ist, nirgends ausführliche Mittheilungen über Farbenmischungen gemacht, so ist doch aus der Bestimmtheit seines Ausdruckes, sowie aus der Aenderung der Wahl der Grundfarben in seiner zweiten Besprechung derselben zu schliessen, daß er seinen Satz auf eigene Versuche stützt, zumal da die Resultate seiner Vorgänger alle sehr von ihm abweichen ²⁾. Die Verschie-

1) Th. Young, *Lectures on natural philosophy* I, 439. 440.

2) Vergl. auch Herschel (*Light Art* 518) und Dove (*Farbenlehre* 34).

Da die Annahme von Roth, Gelb und Blau als Grundfarben in der

denheit dieser Resultate Young's von den oben mitgetheilten, könnte davon herrühren, daß seine Methode geringe Sättigungsunterschiede nicht zu erkennen erlaubte, oder daß er in beiden Mischungen nicht ganz denselben Ton des Grün benutzt hat.

Die Abweichungen von den Beobachtungen des Hrn. Helmholtz ¹⁾ bestehen darin, daß ich eine Anzahl von Mischfarben weniger gesättigt fand. Doch beziehen sie sich nur auf sehr geringe Sättigungsverminderungen und sind wohl in der Kleinheit der Felder begründet, welche die Farben in den Versuchen des Hrn. Helmholtz besaßen.

Hr. Maxwell ²⁾ zieht aus seinen Farbentafeln zunächst den Schluss: »*The orange and yellow of the spectrum are chromatically equivalent to mixtures of red and green. They are neither richer nor paler than the corresponding mixtures, and the only difference is that the mixture may be resolved by a prism, whereas the colour in the spectrum cannot be resolved.* — *In the same way the colours from the primary green to blue are chromatically identical with mixtures of these.*« Dies schließt um so weniger erhebliche Abweichungen von meinen Versuchen ein, als die Maxwell'schen Tafeln ganz deutlich eine Abrundung der Ecke B (namentlich in Fig. 4) zeigen; nur wäre die Krümmung hier etwas weniger brechbar. Hr. Maxwell zieht aber für die Enden des Spectrums den weitem Schluss: »*the extreme ends of the spectrum are probably equivalent to mixtures of red and blue, but they are so feeble in illumination that experiments on the same plan with the rest can give no result,*

Abhandlung: »*On the theory of light and colours, read Nov. 12. 1801*«, die Annahme von Roth, Grün und Violett in den *Lectures* 1807 sich findet, so müssen die Versuche in dieses Intervall fallen.

2) Helmholtz, Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben Pogg. Ann. Bd. 87, S. 45. Müller's Archiv 1852. S. 461. Physiol. Optik S. 279. Die obige Vergleichung bezieht sich auf die Tabelle der letzteren Stelle.

3) Maxwell, *On the Theory of Compound Colours. Phil. Trans.* 1860. 57.

but they must be examined by some special method.« Wäre dieser Satz richtig, so würde er wesentliche Verschiedenheiten von meinen Resultaten involviren. Ich werde mir unten erlauben, näher auf die Discussion dieses Punktes einzugehen ¹⁾.

2.

Die mitgetheilten Versuche führten zu dem Resultate, daß das eigentliche Grün des Spectrums in allen Mischungen, mag die zweite Componente seyn, welche sie wolle, eine Sättigungsverminderung der Mischfarbe gegenüber der entsprechenden spectralen Farbe bedingt. Oben waren für die nähere Definition dieses Grün als Gränzen desselben die Fraunhofer'schen Linien *b* und *F* angenommen, ohne daß übrigens nähere Genauigkeit damit beansprucht wurde. Es sollen jetzt diese Gränzen genau bestimmt werden.

Wird in der Mischung des Grün mit einer weniger brechbaren Farbe von den weniger brechbaren Tönen des Grün zu den brechbareren fortgeschritten, bei der Mischung mit einer brechbareren Farbe aber umgekehrt von den brechbareren Tönen zu den weniger brechbaren, so läßt sich die Aufgabe in präciser Fassung so ausdrücken: Es soll bestimmt werden, für welche Wellenlänge des Grün in jeder dieser Reihen die Sättigungsverminderung anfängt, merklich zu werden.

Ich wählte die Mischungen mit Roth und Violett zu Gelb und Cyan und ging dort von *E* aus über *b* gegen *F*, hier von *c* über *F* gegen *b* hin.

1) Es braucht der Widerspruch nicht hervorgehoben zu werden, in welchem die obigen Beobachtungen mit der fast allgemein angenommenen Regel stehen, daß die Sättigungsverminderung der Mischfarbe in gewissem Sinne proportional sey der Entfernung der gemischten Farben im Spectrum. Interessant aber ist ihre Beziehung zu den Consequenzen, zu welchen die Theorie des Mitschwingens in den nervösen Organen schon ihre Begründer geführt hat: »daß gar kein, einer homogenen Farbe identischer Farbenton durch Mischung erlangt werden kann.« Grailich, Wiener Sitzungsber. XII, Math. nat. Cl. 283,

Die Zusammenstellung des Apparates war ganz dieselbe, wie die oben beschriebene. Durch den einen Spalt des Schirmes S_2 fiel nur das Grün des einen Spectrums (die in ihn fallende Farbe des andern war abgeblendet), durch den andern Spalt fielen entweder Roth oder Violett von demselben Spectrum und Gelb oder Blau von dem andern. Ein Spalt war somit für das Grün allein zur Verfügung. Durch Drehen der verticalen Schraube seines Schlittens konnte er in stetigem Gange über die Töne des Grün verschoben werden. Beobachtete man dabei mit einer passend gewählten Lupe durch den Spalt die Partie des Spectrums, welche in ihn fiel, so konnte man leicht die dunkeln Linien derselben erkennen und so die Lage, welche der Spalt im Spectrum hatte, genau bestimmen.

In der ersten Versuchsreihe fiel durch den Spalt s''_2 das Grün des Spectrums σ_1 , durch s'_2 das Roth von σ_1 und das Gelb von σ_2 . Zunächst stand s''_2 im Gelbgrün, die Linie E war deutlich in ihm zu sehen. Die Mischfarbe konnte vom Auge nicht vom spectralen Gelb unterschieden werden. Ich verschoob jetzt s''_2 successive ganz wenig gegen das Grün und brachte die beiden Farbenfelder jedesmal in Ton und Helligkeit zu möglichster Gleichheit, bis ich ein schwaches Weißlichwerden der Mischfarbe gegenüber dem spectralen Gelb bemerkte. War dies der Fall, so konnte ich die Liniengruppe b mitten im Spalte wahrnehmen. Stellte ich nachher diese Linie auf den linken Rand des Spaltes ein — das Grün war dabei etwas weniger brechbar — so konnte ich keinen Unterschied in der Sättigung der Farbenfelder mehr wahrnehmen. Der Spalt s''_2 hatte dabei eine Weite von 0,5 Mm. Diese Bestimmung zeigte in Wiederholungen sehr gute Uebereinstimmung. Die Abweichungen waren immer nur solche, daß ich entweder noch eine Spur von Sättigungsunterschied erkannte, wenn b am linken Bande des Spaltes war, oder erst eine solche, wenn b mit dem rechten sich deckte.

In der zweiten Versuchsreihe fiel durch den Spalt s'_2

das Grün des Spectrums σ_2 , durch s'' , Violett von σ_2 und Blau von σ_1 . Zunächst stand s' , beträchtlich jenseits von F im Blaugrün: die Mischfarbe war dem spectralen Blau in jeder Beziehung ähnlich. Schob ich nun durch Drehen der verticalen Schraube den Spalt gegen F hin, bis ich eben eine Sättigungsabnahme bemerkte, so übernahm jetzt die Linie F genau die Rolle von b ; auch hier waren die bei Wiederholungen eintretenden Schwankungen ganz analoge. Die Linie F bestimmt somit den Anfang des Weißlichwerdens der brechbareren Mischungen des Grün.

Es geht hieraus hervor, *dafs das Grün, welches bei Mischung mit irgend einer andern Farbe immer eine Sättigungsverminderung relativ zur entsprechenden Spectralfarbe bedingt, für meine Augen durch die Fraunhofer'schen Linien b und F begränzt ist, somit das Intervall von 517,1 bis 486,0 Milliontel Millimeter Wellenlänge umfaßt.*

Für die Beurtheilung der Genauigkeit dieser Bestimmung will ich anführen, dafs, wie sich aus der Spaltweite und dem Abstände von b und F leicht berechnen liefs, die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen eine Einheit der Wellenlänge nicht überschritten haben. Auch mag beigefügt seyn, dafs ich für die beiden Augen keinen Unterschied in der Lage der Gränzen bemerkt habe.

Diese Bestimmung giebt die Sättigungsverhältnisse, wie sie das Auge in Wirklichkeit unterscheidet und ist eben darum an eine Eigenthümlichkeit desselben gebunden, die hier noch hervorzuheben ist. Das Auge unterscheidet nämlich nur endliche Grade der Sättigung. Die obigen Ergebnisse sagen dabei strenge nur: Bei Mischung von Roth mit successive brechbareren Tönen des Gelbgrün und von Violett mit immer weniger brechbaren Tönen des Blaugrün wird dort bei b , hier bei F dieser endliche Grad des Sättigungsunterschiedes überschritten und darum vom Auge eben wahrgenommen. Nun ist bekannt, dafs dieser Werth selber mit der Farbe wechselt. Daraus folgt, dafs die Bestimmungen von b und F nicht ganz gleichwerthig sind. Letzteres ent-

spricht einer geringeren Menge von beigemischtem Weiß als ersteres. Auf gleiche Mengen des hinzuzufügenden Weiß reducirt, würde somit die untere Gränze etwas näher gegen *E* hinfallen. —

Werden in den Mischungen des Grün mit Roth von *b* an successive brechbarere und brechbarere Töne, in den Mischungen mit Violett von *F* an stetig weniger brechbare Töne gewählt, so nimmt die Sättigungsverminderung je von Null an continuirlich zu, bis sie dort bei der Complementärfarbe des Roth, hier bei derjenigen des Violett zu reinem Weiß führt. Daraus folgt, daß zwischen *b* und *F* eine Wellenlänge existiren muß, welche gleiche Sättigungsabnahme für beide Mischungen giebt. Wird der Begriff Sättigungsverminderung in dem weitem Sinne, der ihn unabhängig von der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges macht, gefaßt, so läßt sich dieser Farbenton als diejenige Wellenlänge des Grün definiren, welche mit Roth und Violett zwei Mischfarben erzeugt, die aus den entsprechenden Farben des Spectrums durch Addition derselben Menge Weiß erhalten werden können. — Wählt man die Mischfarben so, daß sie gleiche Stellung zu den zu mischenden Farben haben, so gewinnt dieser Ton des Grün, welches für beide keinen Unterschied in der Sättigungsabnahme giebt, eine gewisse Analogie zu einem ideellen Tone des Grün, der für beide keine Sättigungsabnahme bedingt, und wird damit für die theoretischen Betrachtungen von Wichtigkeit. Es ist der grüne Ton, der mit der größten relativen Menge Purpur Weiß giebt, steht also dem Roth und Violett zur Seite, die mit der größten relativen Menge Blaugrün und Gelb Weiß erzeugen.

Die Bestimmung dieses Farbentones beruht außer auf der willkürlichen Wahl von Violett und Roth als Farben mit denen er gemischt werden soll, noch auf der Wahl der Mischfarben, welche je ein bestimmtes Verhältniß in den Abständen von den Componenten implicirt. Dieß macht eine genaue Ermittlung durchaus unmöglich; doch kann wenigstens annähernd eine solche versucht werden, wenn

man jenen Lagen der Mischfarben wahrscheinliche Werthe beilegt. Da die Sättigungsverminderung einer Farbe durch Beimischung einer gewissen Quantität Weifs, von der Helligkeit der Farbe wesentlich mit abhängt, so setzen die obigen Betrachtungen gleiche Helligkeiten der Mischfarben voraus. Diese Gleichheit ist nun wieder im Allgemeinen nicht strenge zu erreichen, sie konnte aber doch im Versuche als annähernd erfüllt betrachtet werden. Als Mischfarben wählte ich nämlich Gelbgrün und Blaugrün, den Linien b und F entsprechend. In den grünen Tönen des Spectrum ändert sich aber die Helligkeit nicht auffallend, sie durfte also für b und F als gleich betrachtet werden. Dann entsprach im Versuche der Gleichheit der Helligkeiten Gleichheit der Spaltbreiten.

Ich stellte nun nach einander zwei Paare von Mischungen dar; das eine war eine Mischung von Roth mit Grün und eine solche aus Gelbgrün von der Brechbarkeit der Linie b mit Weifs; das andere war gebildet aus Violett, welches mit Grün. und aus Blaugrün (F), welches mit Weifs gemischt war. Das homogene Blaugrün hatte dieselbe Helligkeit wie das homogene Gelbgrün. und die Menge des Weifs war für beide dieselbe. Die Felder jedes Paares wurden auf gleiche Helligkeit und gleichen Farbenton gebracht; in dem einen Paare war ausserdem Gleichheit der Sättigung durch passende Wahl des Weifs erzielt. Es war dasjenige Grün zu finden, für welches jetzt auch in dem andern Paare Gleichheit der Sättigung existirte.

Hierzu diente mir die folgende Modification der früheren Versuchsanordnung. Der Schirm S_1 war ersetzt durch einen zweiten mit drei analogen verticalen Spalten von je 2 Cm. Höhe, die immer leicht in eine solche Stellung zu bringen waren, dass durch den einen Spalt des Schirmes S_2 Gelbgrün von der Brechbarkeit der Linie b , Blaugrün von derjenigen der Linie F und ein dazwischen liegendes Grün fielen; der andere Spalt des Schirmes S_2 war dann disponibel für Roth oder Violett. S_1 enthielt nun weiter einen linearen Spalt w von der Länge der drei ersten zusammen,

bestimmt, das in die Mischungen eingehende Weiss zu liefern. Hierzu war seitlich von dem Prisma P , ganz in der Nähe desselben, ein Spiegel so aufgestellt, dass die von w ausgehenden Lichtstrahlen erst an ihm, dann an der zweiten brechenden Fläche des Prismas reflectirt wurden. Auf dem Schirme S_2 zeigte sich ausser den drei Spectren — ein Schirm, senkrecht zu S_1 , verhinderte, dass w auf S_2 ein viertes Spectrum erzeugte — ein lineares weisses Bild von einer Höhe, die gleich ist der Summe der Breiten jener drei. Durch passende Lage des Spiegels wurde dieses weisse Bild mit den Linien b und F , welche dann seine beiden Enden bildeten, zur Deckung gebracht.

Im Versuche waren zunächst das Grün der Linie b und ein weisses lineares Bild von der Grösse dieser Linie und sie deckend (hierzu war w von oben her hinreichend zugedeckt) benutzt; sie bildeten, durch ein Prisma schwach abgelenkt, das eine Farbenfeld. Mit ihnen zusammen fiel das Grün des mittleren Spectrums σ_2 durch den Spalt s''_2 , während s'_2 auf das Roth desselben Spectrums eingestellt war. Waren Farbentöne, Helligkeiten und Sättigungsgrade der Felder gleichgemacht, so wurde s'_2 an die Stelle von s''_2 gebracht, was sich durch Beobachtung des linearen weissen Bildes oder einer der Linien b und F sehr genau erreichen liess. s'_2 und s''_1 erhielten gleiche Breiten mit s''_2 und s'_1 . Wurde dann noch w ebenso weit von unten her zugedeckt, wie vorher von oben und s''_2 auf Violett eingestellt, so waren die beiden andern Felder gewonnen. Das zusammengesetzte Blaugrün wurde dem mit Weiss gemischten in Ton und Helligkeit möglichst ähnlich gemacht, und hierauf die Sättigung beider verglichen. Im Allgemeinen fällt diese nicht gleich aus. Der Ton des Grün und die Menge des Weiss werden alsdann zweckentsprechend geändert und Gleichheit der Felder hergestellt. Die Controle muss jetzt in umgekehrter Reihenfolge mit der ersten Mischung angestellt und das Verfahren so lange fortgesetzt werden, bis für dasselbe Grün und dieselbe Menge Weiss beide Paare der Mischfelder Gleichheit der Sättigung zeigen.

War dies erreicht, so wurden die dunkeln Linien des bestimmten grünen Tones mikroskopisch beobachtet; sie lassen sich, wenn s'' , sorgfältig symmetrisch verengert worden war, im Spalte des Schirmes S_2 mit großer Deutlichkeit wahrnehmen. Wenn zum Voraus alle Linien, die bei sehr weitem Spalte in S_2 zwischen b und F erkannt werden konnten, aufgezeichnet waren, so war die sichtbare Gruppe sofort bestimmt. Außerdem wurde durch eine kleine, sich leicht ergebende Reihe von Ablesungen an der Scala des Schirmes der Ort ermittelt, den der Spalt in dem Zwischenraume zwischen den Linien b und F einnahm. Mit Hilfe dieser Beobachtungen liefs sich die Liniengruppe des grünen Tones in den Kirchhoff'schen Tafeln mit Sicherheit wiederfinden. Dann konnten den Tabellen von Ditscheiner ¹⁾ die Wellenlängen für dieselben sofort entnommen werden.

Das System von Linien, das ich zwischen b und F wahrnahm, habe ich in Fig. 3 Taf. III wiederzugeben versucht: die relative Lage der Linien ist dieselbe wie in der Taf. II des Hrn. Kirchhoff, nur sind die Entfernungen im Verhältnifs von 10:1 reducirt. Die specielle Gruppe, die ich in drei Versuchen bis auf sehr geringe Abweichungen der Lage immer im Spalte erkannte, ist mit Gr bezeichnet. Diese drei Linienpaare entsprechen den folgenden Linien der Kirchhoff'schen Tabelle II:

1867,1	1834,3 und 1833,4	1750,4
1854,9	1821,4 und 1818,7	1737,7.

Die Tabellen von Ditscheiner ergeben dafür folgende Wellenlängen in Milliontel Millimeter:

501,7	504,0	509,7
502,7	—	510,9.

Das Mittel aus dem ersten und letzten dieser Werthe, das als *wahrscheinlicher Werth der gesuchten Wellenlänge des Grün* dienen mag, ist 506,3.

Die Abstände dieses Ortes von den Linien b und F sind 10,8 und 20,3 Wellenlängen, *weichen also kaum erheblich*

1) Ditscheiner, Wiener Sitzungsber. 1864. L. II. 296.

von dem Verhältniß 1:2 ab. Ich habe schon hervorgehoben, daß dieser Werth nur als ein näherungsweise bestimmter betrachtet werden darf.

(Schluß im nächsten Heft.)

IV. *Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niedriger Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus.*

(Mit Genehmigung der Kgl. Akad. d. Wiss. aus den Abhandl. f. 1869.)

Die folgende Abhandlung war nicht zur Aufnahme in diese Annalen bestimmt; denn da kurze Auszüge davon sich bereits Bd. CXXXVIII, S. 174 und 333 befinden, so war anzunehmen, daß diejenigen, welche sich für die Ausführung der Versuche interessiren, diese in den Denkschriften der Akademie nachsehen würden. Indessen hat Hr. Prof. Knoblauch in Halle, ohne die Zusendung eines Abzuges dieser Abhandlung abzuwarten, dessen Vollendung durch unverschuldete Umstände bis zum Januar d. J. sich verzögert hatte, neue Versuche zur Widerlegung der darin enthaltenen Thatsachen im Januarheft dieser Annalen veröffentlicht; und deshalb schien es wünschenswerth, allen Lesern derselben Gelegenheit zu geben, die ausführliche Arbeit kennen zu lernen, um sie in den Stand zu setzen, zu beurtheilen, ob die von Hrn. K. angestellten neuen Versuche mit Steinsalz, das durch eine Alkoholflamme oder eine nicht leuchtende Gasflamme erwärmt war, die beide gewiß andere als Steinsalzwärme aussenden, ihn zu dem Ausspruch berechtigen: daß ich mich getäuscht habe (S. 153).

I. Ueber Emission und Absorption.

Einleitung.

Das Steinsalz läßt, wie Melloni¹⁾ behauptet, wenn es vollkommen klar ist, alle Wärme, die darauf fällt und nicht reflectirt wird, hindurch, auch soll dasselbe alle noch so verschiedenen Arten von Wärme gleich gut hindurch lassen. Gegen diese Behauptung sind zwar die HHrn. La Pro-

1) *Thermochrose* p. 166. *Annales de Chim.* LV, p. 355. *Pogg. Ann.* Bd. XXXV, S. 401.

vostaye und Desains¹⁾ aufgetreten und es ist viel darüber gestritten worden²⁾, allein Melloni hat dieselbe aufrecht erhalten, und vor nicht langer Zeit hat Hr. Knoblauch³⁾, gestützt auf neue Versuche, dieselbe als wohl begründet hingestellt. Danach würde das Steinsalz, da es alle Arten von Wärme durchläßt, folglich sehr wenig oder nichts davon absorbirt, sich für die Wärme verhalten wie eine absolut oder fast durchsichtige, farblose Substanz für das Licht. Da aber das Emissionsvermögen eines Körpers sich ebenso wie sein Absorptionsvermögen verhält, so würde die Emission der Wärme von Steinsalz entweder gleich Null, oder doch jedenfalls sehr klein sein. Als ich jedoch auf der polirten Wand eines Blechwürfels, der durch Wasserdämpfe auf 100° C. erhalten wurde, eine Steinsalzplatte von 5^{mm} Dicke befestigte, nahm die Ausstrahlung im Verhältniß von 31 zu 75 zu, war also 2½mal so groß als die des Metalls allein; sie war sogar noch größer, da die Temperatur der äußeren ausstrahlenden Fläche des Steinsalzes offenbar niedriger als die der Metallfläche war, von der sie ihre Wärme erhielt. Diefes Resultat war besonders auffallend. Denn da die Metalle die Wärme gar nicht oder nur in sehr dünnen Schichten hindurchlassen, und alle zu ihnen gelangende Wärme, in so fern sie sie nicht zurückwerfen, absorbiren, so hätte man erwarten sollen, daß sie jedenfalls mehr ausstrahlen als das Steinsalz, das nach Melloni wenig oder gar keine Wärme absorbirt.

Der erwähnte Versuch ist jedoch zusammengesetzter Natur, denn man erhält die Wärme des Steinsalzes zusammen mit der des Metalls. Auch zeigte sich, daß, wenn man dieselbe Steinsalzplatte vor der geschwärzten Würfelfläche anbrachte, das Verhalten ein ganz anderes war⁴⁾. Es wurde

1) *Comptes rendus XXXVI.* 84.

2) *Ibid.* 713. 1073. *XXXVII.* 293. 599. 669.

3) *Pogg Ann.* Bd. CXX, S. 177.

4) Auch die Hrn. De la Provostaye und Desains haben Versuche mit Steinsalz auf schwarzem Papier ausgeführt. *Comptes rend.* *XXXVI.* p. 84.

dann eine geringere Wärmemenge ausgestrahlt als von der geschwärzten Fläche allein. Das Steinsalz absorbiert daher von den Strahlen der geschwärzten Fläche mehr als es selbst ausstrahlt, wogegen es von der geringen Menge, welche das polirte Metall ausstrahlt, mehr durchzulassen scheint als es selbst aussendet. Doch wird später gezeigt werden, daß die hintere Platte noch einen anderen Einfluß übt.

Will man die Wärmestrahlung des Steinsalzes allein haben, so darf man keinen Körper dahinter anbringen, der gleichzeitig Wärme ausstrahlt. Dergleichen Versuche hat Hr. Balfour Stewart schon vor längerer Zeit ausgeführt und in einer Abhandlung beschrieben, welche den Titel führt *An Account of some Experiments on Radiant Heat, involving an extension of Prevost's Theory of Exchanges*. Dieselbe ist in der *Royal Society of Edinburgh* am 15. März 1858 vorgetragen und im 22. Bande der *Transactions* dieser Gesellschaft abgedruckt. Später, als Kirchhoff's Untersuchungen über das Sonnenspektrum in den Schriften dieser Akademie erschienen waren, hat Hr. Balfour Stewart seine Resultate, mit Rücksicht auf die Kirchhoff'sche Untersuchung nochmals in dem *Report of the British Association for 1861*, p. 97 veröffentlicht.

Hr. Stewart erwärmte die Platten, deren Ausstrahlung er untersuchen wollte, in einem Kasten aus Blech, der doppelte Wände hatte, zwischen denen sich kochendes Wasser befand, und der mit einem doppelten Deckel versehen war. Für jede Beobachtung wurde die zu untersuchende Platte herausgenommen und hinter einem Diaphragma so befestigt, daß die Seite derselben die auf dem Boden des Kastens gelegen hatte, ihre Wärme durch das Diaphragma gegen die Thermosäule strahlte.

Es ist auffallend, daß diese, durch ihre Resultate und die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen sehr interessante Arbeit nicht in dem Maasse beachtet worden ist, wie sie es nach meiner Ansicht verdiente.

Im Jahre 1866 hat Hr. Tyndall eine Abhandlung über

Radiation und Absorption veröffentlicht¹⁾, in der die von sehr verschiedenen Substanzen ausgestrahlten Wärmemengen mit einander verglichen sind. Obgleich ihm die Methode des Hrn. Balfour Stewart bekannt war, zog Hr. Tyndall doch vor, die Substanzen, deren Ausstrahlung er untersuchen wollte, in Pulverform auf die eine Seite eines Würfels aufzubringen, indem er sie theils mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff darauf befestigte, theils sie durch Elektrizität daran haften machte.

Um die Ausstrahlung des Steinsalzes allein zu erhalten, muß man, wie schon bemerkt, vermeiden es auf einem andern Körper zu befestigen. Man kann es daher nicht in Pulverform anwenden. Zwar haben die HHrn. De la Provostaye und Desains²⁾ gefunden, daß Kienrufs und Zinnober nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschiedene Wärme ausstrahlen; Melloni³⁾ dagegen behauptet, daß sehr feine Pulver von Kalk und Lampenschwarz gleiches Ausstrahlungsvermögen besitzen; und Masson und Courtépée⁴⁾ wollen sogar gefunden haben, daß alle Körper im Zustande hinreichender Feinheit z. B. als chemische Präcipitate das gleiche Ausstrahlungsvermögen wie Lampenschwarz besitzen. Hr. Tyndall⁵⁾ hat jedoch zu diesen Versuchen bemerkt, daß die beobachtete Gleichheit der Ausstrahlung davon herrührt, daß die Pulver mittelst einer Auflösung von Gummi auf die Würfel Fläche gebracht worden sind und daß die dünne Schicht von Gummi alle Theile nach dem Trocknen überzogen habe und der eigentlich ausstrahlende Körper gewesen sey. Indefs wenn diese Bemerkung auch zutreffend seyn mag, so schien es doch nothwendig, bei den folgenden Versuchen die Anwendung von Pulver zu vermeiden und den ausstrahlenden Körper als Platte aus möglichst reinem Material, und vollkommen polirt anzuwenden.

1) *Philos. Transactions* for 1866. 83.

2) *Comptes rendus* XXXII. 951. *Pogg. Annual.* LXXXVI. 464.

3) *Thermochrose* 98.

4) *Comptes rendus* XXV. 936.

5) *Phil. Transactions* for 1866. p. 85.

Beschreibung der Versuche.

Die Erwärmung der Platten geschah in einem Luftstrom, zu welchem Ende sie mittelst feiner Platindrähte über einer Vorrichtung von folgender Construction aufgehängt wurden. Aus einem horizontalen Rohr von 100^{mm} Länge, s Fig. 7 Taf. III, brannten 50 kleine Glasflammen, die eine Reihe bildeten. Statt derselben wurden später acht Bunsen'sche Brenner angewendet, die in einer Reihe dicht nebeneinander befestigt waren, wie sie Fig. 8 Taf. III ss angedeutet sind. Ein nicht verzinntes Eisenblech war in Form von *cde* Fig. 7 Taf. III gebogen, und stand so über den Flammen, daß der obere Theil desselben stark erwärmt wurde, die Produkte der Verbrennung aber nur nach den beiden Seiten entweichen konnten; es war 24^{cm} breit. Ueber diesem Blech befand sich ein zweites von ganz ähnlicher Gestalt, jedoch nur 18^{cm} breit. Das letztere hatte in der Mitte, oben an seiner höchsten Stelle bei *fg* eine Oeffnung von 15^{mm} Breite und 60^{mm} Länge, und der Zwischenraum zwischen beiden Blechen betrug überall 8^{mm}. In diesen Zwischenraum trat die Luft des Zimmers von allen Seiten ein, wurde in demselben erwärmt und stieg aus der Oeffnung *fg* in die Höhe. Um zu verhüten, daß die Produkte der Verbrennung sich der aufsteigenden Luft beimischten, war das untere, unmittelbar über den Flammen befindliche Blech breiter als das obere, so daß es auf jeder Seite 3^{cm} hervorragte.

Die ganze Vorrichtung war auf einer Platte befestigt, auf der außerdem noch eine senkrechte Stange *kk* mit einem horizontalen, verstellbaren Arm *h* angebracht war. An diesem wurden Platinadrähte *op* und *qr* befestigt, welche die zu erwärmende Platte *pr* trugen, so daß dieser höher oder niedriger und genau über die Mitte der Oeffnung *fg* mittelst des Armes *h* befestigt werden konnte. Neben der Platte und zwar in derselben Ebene mit ihr, befand sich noch ein Thermometer in unveränderter Stellung über der Oeffnung *fg*. Sorgt man dafür, daß in dem Zimmer, in welchem dieser Heizapparat, den man mit dem Namen *Aerolampe* bezeichnen könnte, sich befindet, Luftströmungen

möglichst vermieden werden, so behält das Thermometer, nachdem es einen bestimmten Stand erreicht hat, denselben mit sehr geringen, nur wenige Grade betragenden Schwankungen, und die daneben befindliche Platte erreicht eine so constante Temperatur, daß ihre Strahlung gegen die Thermosäule nach Verlauf einer Stunde einen kaum um ein oder zwei Scalentheile veränderten Ausschlag des Galvanometers hervorbringt.

Vor der Platte war, 10^{cm} davon entfernt, ein doppelter Metallschirm *AB* angebracht, der mit einem Diaphragma von 16^{cm} im Quadrat versehen war, dessen Mittelpunkt mit dem der Platte in einer Horizontalen lag. Zwischen Platte und Diaphragma befand sich noch ein beweglicher Doppelschirm *FG* ohne Diaphragma, der nur während der Beobachtung entfernt wurde. Um diesen mit Leichtigkeit bewegen zu können, war er an einem Draht befestigt, an dem er in die Höhe gezogen wurde. Er war hinreichend groß, um den Schirm mit dem Diaphragma gegen die Erwärmung durch den Heizapparat zu schützen, mußte aber zu dem Ende öfter mit einem zweiten ähnlichen Schirm vertauscht werden.

Hinter dem ersten Diaphragma stand in einem Abstand von 16^{cm} ein anderer Doppelschirm *CD* mit einem ganz gleichen Diaphragma und hinter diesem war die Thermosäule aufgestellt. Sie war mit einem Conus versehen und befand sich mit diesem in einem kleinen Kasten *HIK* aus Glasplatten, aus dem nur die Oeffnung des Conus hervorragte. Da dieser Schutz gegen die Bewegung der Luft nicht genügte, so war dieser Glaskasten wieder mit einem größeren Kasten aus Pappe *CDLM* umgeben, in dem keine andere Oeffnung befindlich war als das Diaphragma des zweiten Schirms *CD*, der die eine Wand des Kastens bildete.

Durch die zweifachen Diaphragmen war erreicht, daß alle Strahlen nahe parallel zur Säule gelangten, deren berußte Fläche sich 24^{cm} hinter dem zweiten Diaphragma *m* befand, in Summa folglich 50^{cm} von der ausstrahlenden Platte entfernt war. Da die zur Ausstrahlung benutzten Platten stets viel größer als die Diaphragmen waren, so *brauchten* sie nicht alle von gleicher Größe zu seyn, denn

es gelangte immer nur die Wärme von dem mittleren Theil derselben zur Säule.

Als Galvanometer wurde das früher beschriebene ¹⁾ mit Doppelnadel und Spiegel benutzt, das mittelst eines Fernrohrs aus 3 Meter Entfernung abgelesen wurde. Bei dieser Art der Beobachtung kann man, wie dort gezeigt worden, ohne einen merklichen Fehler zu begen, die beobachteten Ausschläge den Wärmemengen proportional setzen.

Bei den folgenden Versuchen war die Temperatur des Luftstroms, der zur Erwärmung der Platte diente, gewöhnlich 150° C. War in diesem Luftstrom keine Platte befindlich, so fand auch nicht die geringste Erwärmung der Thermosäule statt. Auch wenn aus einem Kolben mit kochendem Wasser ein Strom von Wasserdampf mittelst eines Rohres zwischen die Bleche *cde* und *fgh* geleitet wurde, oder wenn Schwämme, getränkt mit Wasser, zwischen diese gebracht wurden, wobei der aufsteigende Luftstrom viel mehr Dämpfe enthielt als zur Sättigung der Luft bei mittlerer Temperatur erforderlich waren, trat keine oder eine so schwache Erwärmung ein, daß der Ausschlag des Galvanometers höchstens 2^{mm} betrug. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, daß die feuchte Luft nicht merklich mehr Wärme ausstrahlt als trockne und daher auch nicht mehr absorbirt als diese.

Auf diese Weise war aber auch dargethan, daß, wenn sich eine Platte in dem Luftstrom der Lampe befand, die Erwärmung der Säule nur von dieser Platte und nicht von der warmen Luft herrührte.

Zunächst wurde nun die Ausstrahlung von einigen bis zu derselben Temperatur von 150° C. erhitzten Platten mit einander verglichen. Die gefundenen Werthe standen in folgendem Verhältniß:

Eine geschwärzte Metall- (Silber) Platte	100
» Glasplatte 2 ^{mm} dick	64
» Flußspathplatte 10 ^{mm} dick	45,5
» Sylvinplatte 3 ^{mm} dick	17
» Steinsalzplatte 3 ^{mm} dick	13
» Silberplatte 1 ^{mm} dick polirt	9,7.

1) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 577.

Als hierauf die Steinsalzplatte auf der polirten Silberplatte befestigt wurde, betrug die Ausstrahlung von beiden bei derselben Temperatur bedeutend mehr als die Summe der Ausstrahlungen der beiden einzelnen Platten, nämlich 41 Proc. von der Wärme, welche die geschwärzte Silberplatte ausstrahlte. Diese große Vermehrung konnte nur davon herrühren, daß die von der Hinterfläche der Steinsalzplatte ausgesandte Wärme von der Silberplatte reflectirt wurde und durch die Steinsalzplatte hindurch zur Säule gelangte, wobei auch die Temperatur der Steinsalzplatte selbst sich steigerte. Daß es sich so verhielt, wurde dadurch bestätigt, daß die Silberplatte, wenn sie von der Steinsalzplatte getrennt, in verschiedenen Entfernungen hinter derselben aufgestellt wurde, ähnliche Steigerungen der Ausstrahlung bewirkte. In diesen Fällen, wo der Abstand der beiden Platten mehr als 1^m betrug, war die Silberplatte durchaus nicht warm und konnte daher nur durch Reflexion wirken. Wurde sie geschwärzt und in derselben Entfernung angebracht, so war die Menge der aus der Steinsalzplatte hervorgehenden Wärme zwar auch größer als in dem Falle, wo die Platte nicht vorhanden war, doch war die Steigerung durch die geschwärzte Platte viel geringer als durch die polirte, woraus wiederum hervorgeht, daß die Metallplatte durch Reflexion zur Erwärmung beitrug.

Es ergibt sich hieraus wie nothwendig es ist, darauf zu achten, daß bei der Ausstrahlung diathermaner Substanzen alle Reflexionen so viel als irgend möglich vermieden werden.

Hiernach ist auch die oben erwähnte größere Ausstrahlung, welche eintrat, wenn vor der polirten Würfelfläche eine Steinsalzplatte befestigt war, eine Folge der Reflexion gewesen. Dennoch ist, wie angeführt worden, die Ausstrahlung des Steinsalzes auch ohne alle Reflexion größer als die des polirten Metalls.

Absorption der Wärme durch diathermane Körper.

Die folgenden Versuche sind unternommen, um zu erfahren, in wie weit diathermane Substanzen die Wärme, die

sie ausstrahlen, in höherem Maasse absorbiren, als die von anderen Körpern ausgestrahlte.

Die Beantwortung dieser Frage bietet ein besonderes Interesse. Bekanntlich hat Hr. Kirchhoff den Satz ausgesprochen ¹⁾, daß bei allen Körpern das Verhältniß zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsvermögen bei derselben Temperatur für jede Strahlengattung das gleiche sey. Gleich im Beginn dieser Versuche hatte sich gezeigt, daß das Steinsalz die Wärme, die es ausstrahlt, vorzugsweise absorbirt, daraus war zu schliessen, daß das erwähnte Gesetz, selbst bei Verschiedenheit der Temperatur des ausstrahlenden und des absorbirenden Körpers, noch Anwendung findet, denn die ausstrahlende Steinsalzplatte war, wie bei allen Versuchen über Wärmestrahlung, von höherer Temperatur, als die bestrahlte.

Um zu untersuchen, in wie weit auch bei anderen Substanzen ein ähnliches Verhalten stattfindet, bedurfte es zunächst einer Anzahl solcher Substanzen, die sowohl als Ausstrahler wie als Absorbenten benutzt werden konnten, und zwar mußten dieselben zu den Diathermanen gehören, denn nur bei diesen war ein Erfolg zu erwarten.

Die Zahl der Substanzen aber, die sich hierfür eignen, ist außerordentlich klein. Denn Glühhitze kann bei diesen Versuchen nicht angewendet werden, weil es kaum möglich ist, die Körper bei so hoher Temperatur constant zu erhalten. Außerdem würde auch die Ausstrahlung von glühenden Körpern deshalb zu keinem Resultate führen, weil die Wärme sich ähnlich wie das Licht verhält. Wie nämlich in höheren Temperaturen alle festen Körper das gleiche Licht, roth oder weiß aussenden, so vermindern sich auch durch Hinzutreten neuer Wellenlängen die charakteristischen Verschiedenheiten der Wärme in der Glühhitze. Das Erbium sendet zwar, wie Bunsen ²⁾ gefunden hat, auch im festen Zustande ganz bestimmte Farben oder Wellenlängen aus, indefs ist dieß der einzige bis jetzt bekannte feste Körper, der sich so verhält.

1) Untersuchungen über das Sonnenspektrum, 2. Aufl., S. 24.

2) Liebig und Wöhler, Annalen der Chemie Bd. CXXXVIII, S. 13.

Die Wärme von dunkler Quelle wird aber nur von einer sehr kleinen Anzahl von Substanzen durchgelassen. Melloni ¹⁾ hat von der Wärme, die ein Kupfer-Würfel von 100° C. ausstrahlte, einen größeren Durchgang bei Steinsalz, Schwefel und Flusspath beobachtet. Quarz liefs davon nur 3 Proc. hindurch. Von der Wärme des bis 400° C. erwärmten Kupfers liefsen, ausser den genannten, auch Beryll und Topaz 13 bis 14 Proc. hindurch. Quarz, Glas und Doppelspath dagegen nicht mehr als 6 Proc.

Zu diesen wenigen Substanzen ist in neuerer Zeit noch der Sylvin gekommen, der die dunkle Wärme nahe so gut durchläfst wie Steinsalz.

Ferner ist es möglich gewesen für die folgenden Versuche auch Platten von Chlorsilber und von Bromsilber anzuwenden. Hr. Dr. Schultz, dessen Unterstützung ich mich bei dieser Untersuchung zu erfreuen hatte, hat sich auf meine Veranlassung mit der Herstellung von Platten aus diesen Substanzen beschäftigt, und es ist ihm gelungen, aus beiden vollkommen klare, durchscheinende Platten auf folgende Weise zu erhalten.

Der vollständig getrocknete und vor der Einwirkung des Tageslichts geschützte Niederschlag wurde auf eine genau horizontal liegende Platte aus sehr dünnem, sogenannten Birmingham Glas (aus dem man Deckgläser für mikroskopische Beobachtungen zu schneiden pflegt) gebracht und mit einer zweiten ähnlichen Platte bedeckt. Diese Platten wurden, sowohl von oben als von unten, mittelst starker Bunsen'scher Brenner erhitzt, bis das Silberpräparat schmolz. Es ist schwierig die geschmolzenen Platten frei von Luftblasen zu erhalten, jedoch gelingt dies mit Anwendung gewisser Handgriffe. Nach dem Erkalten, das sehr langsam geschehen muß, haftet die geschmolzene Masse an den Glasplatten. Um sie davon zu trennen, wird das ganze in Salpetersäure gebracht, die sich sehr allmählig zwischen das Glas und die geschmolzene Masse capillarisch hineinzieht,

1) Thermochrose S. 164.

und beide von einander trennt. Leider hat es bis jetzt nicht gelingen wollen Platten von grösserer Dicke frei von Luftblasen herzustellen, so daß Platten von 3^{mm} Dicke genügen mußten. Auch Selen, aus dem Hr. Dr. Schultz Platten auf ähnliche Weise hergestellt hat, läßt, wenn es sich im amorphen Zustande befindet, die dunkle Wärme in hinreichender Menge durch. Im krystallinen Zustande ist dieser Körper aber für die dunkle Wärme ganz atherman. Das Selen konnte ebenso wenig wie Schwefel als Ausstrahler benutzt werden, da beide bei der angewandten Temperatur schmolzen.

Steinsalz, Flußspath, Sylvin, Chlorsilber und Bromsilber waren daher die einzigen Substanzen, die benutzt werden konnten. Aber die Anwendung derselben bietet noch eigenenthümliche Schwierigkeiten. Wenn nämlich Platten von Steinsalz, Sylvin oder Flußspath auch noch so vorsichtig erwärmt und ebenso abgekühlt werden, so pflegen sie wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit sehr häufig zu springen. Es bleibt dann nur übrig sie zu erneuen. Abgesehen von der großen Mühe, die dies veranlaßt, sind die Platten, selbst wenn sie aus ein und demselben Stück geschnitten sind, doch nicht von ganz gleicher Beschaffenheit und liefern daher etwas von einander abweichende Resultate. Außerdem war es nöthig die Platten von Steinsalz und Sylvin häufig von Neuem zu poliren und die von Chlor- und Bromsilber sorgfältig gegen den Einfluß des Lichtes zu schützen, zumal diese letzteren schon während ihrer Herstellung, trotz aller Vorsicht, eine schwache Färbung annehmen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt noch, daß es kaum möglich ist die zu erwärmende Platte immer genau in gleicher Weise in dem sie erwärmenden Luftstrome zu befestigen, und daß es auch nicht leicht ist die absorbirenden Substanzen in absolut gleicher Weise anzubringen. Jede Neigung der letzteren aber bedingt eine verschiedene Reflexion und damit auch einen verschiedenen Durchgang der Wärme. Mit Rücksicht auf solche Ungunst der Verhält-

nisse stimmen die erhaltenen Werthe noch gut genug, denn sie weichen nur um wenige Procente von einander ab.

Theoretische Betrachtungen.

Bevor zu den Versuchen selbst übergegangen wird, möchte es zweckmässig seyn einige theoretische Betrachtungen voranzuschicken.

Wenn Strahlen einer bestimmten Wärmeart senkrecht auf eine diathermane Platte fallen, und I bezeichnet die Menge, oder die Intensität dieser Strahlen, R den Bruchtheil, welcher davon reflectirt wird, so ist $(1 - R) I$ die Menge der in die Platte eindringenden Strahlen. Wenn ferner a den Bruchtheil dieser Wärmeart bedeutet, der durch die Einheit der Dicke dieser Platte hindurch gelangt, welchen Werth man den Durchlassungs- oder Transmissions-Coëfficienten nennen kann, in welchem Falle $1 - a$ der Absorptionscoëfficient seyn würde, so ist $(1 - R) I a$ die Menge, welche durch die Einheit der Dicke hindurch gelangt. Durch die zweite ebenso dicke Schicht gelangt dann $(1 - R) I a^2$, und durch die n -fache Schicht $(1 - R) I a^n$. Da a stets kleiner als Eins ist, so nähert sich $(1 - R) I a^n$ mit zunehmendem n , d. i. mit zunehmender Dicke immer mehr Null. Vorausgesetzt aber die Platte ist so dünn, daß noch Wärme bis zu ihrer hinteren Fläche gelangt, und es bezeichnet R_0 den Bruchtheil, der an dieser Fläche nach innen reflectirt wird, so ist die Menge, welche austritt, $(1 - R) (1 - R_0) I a^n$.

Bezeichnet b den Transmissions-Coëfficienten einer andern Wärmeart, die mit der Intensität I' senkrecht auf dieselbe Platte fällt und bezeichnen R' und R'_0 die Reflexionscoëfficienten für diese Wärmeart, so ist die Menge, welche von derselben austritt, $(1 - R') (1 - R'_0) I' b^n$. Nimmt man an, daß die Reflexionscoëfficienten für die verschiedenen Wärmearten gleich sind, so verhalten sich die austretenden Wärmemengen wie $I a^n : I' b^n$. Diese Werthe werden mit wachsendem n , d. i. mit wachsender Dicke der Platte immer mehr verschieden.

Betrachtet man nun statt der Durchlassung die Ausstrahlung der Wärme von einer Platte, die mehrere Wärmearten aussendet, so strahlt, vorausgesetzt, daß sie homogen ist, jeder ihrer Punkte diese Wärmearten aus, und zwar jeder Punkt mit derselben Intensität, vorausgesetzt, daß sie überall von gleicher Temperatur ist. Sind I und I' die Intensitäten, mit welchen zwei Wärmearten von jedem Punkte der Platte ausgestrahlt werden, und a und b respective ihre Transmissionscoefficienten, so verhalten sich die Intensitäten, mit welchen diese Wärmearten zur Oberfläche gelangen, wie $Ia^n : I'b^n$, wo n die Entfernung des ausstrahlenden Punktes von der Oberfläche bedeutet. Nimmt man an, daß der Reflexionscoefficient R_n für beide Wärmearten gleich ist, so treten beide auch in diesem Verhältniß aus der Platte aus. Je größer daher n ist, um so mehr sind die Intensitäten beider Wärmearten von den Intensitäten verschieden, mit welchen sie von jedem Punkte im Innern ausgesandt werden.

Denkt man sich an eine ausstrahlende Platte noch eine zweite angefügt, so daß die letztere ihre Wärme durch die erste hindurch zur Säule sendet, so ist nicht nur überhaupt die Menge der ausgestrahlten Wärme größer, sondern es wird auch jede einzelne Wärmeart vermehrt, allein in sehr verschiedenem Verhältniß. Denn die von der hinzugefügten Platte kommenden Wärmearten gelangen mit um so mehr von einander verschiedenen Intensitäten zur ausstrahlenden Oberfläche, je dicker die Schicht ist, die sie zu durchlaufen haben. Es kann bei Anbringung der zweiten Platte hinter der ersten eine oder die andere von den Wärmearten, die diese aussendet, in so geringer Menge zur Oberfläche gelangen, daß sie gleich Null ist, also keine Vermehrung dieser Wärmeart bewirkt, eine Verminderung kann aber durch Hinzufügen einer neuen Schicht oder durch Vermehrung der Dicke der Platte für keine Wärmeart eintreten.

Allein wenn auch die Quantität von keiner der ausgestrahlten Wärmearten durch die vermehrte Dicke der Platte geringer wird, so ändert sich doch das Verhältniß, in welchem die verschiedenen Wärmearten ausgestrahlt werden,

und zwar in der Art, daß von der leichter absorbirbaren weniger, relativ zur gesammten Wärme austritt.

Ausstrahlung von Steinsalz.

Zunächst wurden polirte Platten von Steinsalz, die eine Dicke von 2,5^{mm} bis 5^{mm} hatten, über der Lampe angebracht. Sie wurden auf Temperaturen von 110° bis 225° erhitzt. Die Erwärmung, welche die Thermosäule bei direkter Strahlung durch die Luft ohne Einschaltung einer Platte erfuhr, und die verschieden nach der Temperatur der ausstrahlenden Platte war, brachte Ausschläge des Galvanometers hervor, die zwischen 29 und 66 Millim. oder Scalentheile betrugen. Für jede Platte wurde die direkte Strahlung = 100 gesetzt und die beim Durchgange der Strahlen durch die verschiedenen absorbirenden Platten erhaltenen Ausschläge in Procenten derselben berechnet. Die bei diesen Berechnungen zu Grunde gelegten Ausschläge waren übrigens hier, wie bei allen folgenden Versuchsreihen, die Mittel aus drei hinter einander angestellten Beobachtungen.

Die absorbirende Platte befand sich dicht an dem zweiten Diaphragma. Sie ist in Fig. 7 Taf. III mit *xy* bezeichnet. So weit die angewandte Methode zu beobachten gestattete, zeigte sich kein Unterschied in dem Verhältniß des Durchganges, die ausstrahlende Platte mochte eine etwas höhere oder niedrigere Temperatur innerhalb der erwähnten Grenzen haben. Es folgen hier die Mittelwerthe aus mehreren Reihen von Beobachtungen, die besonders in Bezug auf den Durchgang durch Steinsalz zahlreich waren.

Von der Wärme, welche klare, glatte, polirte
Steinsalzplatten
 von 2,5 bis 3^{mm} Dicke bei 150° C. ausstrahlten, gingen durch:

Luft		100 Proc.
Steinsalz	1 ^{mm} dick	53,2
"	2	41,6
"	5	30,5
"	20	20,0
"	80	20,9
Sylvin	3	55,16
"	10	44,0
"	20	36,5
Flusspath	2,8	8,3
"	10	8,3
Chlorsilber	0,6	64,0
"	3	47,4
Bromsilber	0,3	68,8
"	2,75	45,3
Selen	2,5	13,3.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Steinsalz, das von der Wärme des geschwärzten Würfels 85 Proc. und von den meisten Wärmearten nahe ebenso viel durchließe, von der Steinsalzwärme bei einer Dicke der absorbirenden Platte von 1^{mm} nur die Hälfte der auffallenden Strahlen und bei einer Dicke von 20^{mm} nur etwa ein Fünftel, 20 Proc., durchläßt. Das Steinsalz absorbirt folglich die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in sehr hohem Maasse. Auch sieht man, daß diese Absorption mit der Dicke der absorbirenden Platte rasch zunimmt. Das Steinsalz hat folglich einen großen Absorptions-Coëfficienten für die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme.

Von einer Platte von 20^{mm} Dicke ist bereits so viel absorbirt, daß der Theil, der bei noch größerer Dicke absorbirt wird, fast Null ist. Denn ließe man die Steinsalzwärme durch ein ganz klares, von parallelen, gut geschliffenen Wänden begränztes Stück Steinsalz, das 80^{mm} dick war, hindurch gehen, so ließe dies nicht weniger hindurch, als die

Platte von 20^{mm}. Hieraus läßt sich schliessen, daß die von den angewandten Platten ausgestrahlte Wärme wenigstens zweierlei Art ist. Der eine Theil hat einen grossen Absorptions-Coëfficienten, oder wird vom Steinsalz selbst gut absorbirt, denn durch eine Schicht von 20^{mm} Dicke wird er schon vollständig absorbirt. Der andere hat einen kleinen Absorptions-Coëfficienten oder wird wenig vom Steinsalz absorbirt.

Durch das Stück Steinsalz von 80^{mm} Dicke geht übrigens relativ zu den anderen Platten wahrscheinlich weniger Wärme, als es nach dem Versuche scheint. Denn da die Hinterfläche dieser dicken Masse sich da befand, wo die dünnen Platten stets angebracht waren, nämlich dicht an dem zweiten Diaphragma, so war ihre vordere Fläche dem ersten Diaphragma und der Wärmequelle sehr nahe. Es fiel deshalb auf diese vordere Fläche ungleich mehr Wärme als auf die einer dünnen Platte, und deshalb gelangte auch mehr hindurch, besonders weil wegen der Nähe der Wärmequelle die Strahlen divergirend auf die vordere Fläche fielen, durch Brechung aber im Innern der Masse wieder convergirender wurden und daher in grösserer Menge zum zweiten Diaphragma gelangten als durch die Luft. Die dicke Steinsalzmasse hinter dem zweiten Diaphragma anzubringen, erlaubte die Nähe der Thermosäule nicht. Es wäre daher wohl möglich, daß die Gränze der Dicke, bei der die Wärme vom Steinsalz so weit absorbirt ist, daß bei Vermehrung der Dicke keine fernere Absorption wahrnehmbar ist, mehr als 20^{mm} beträgt.

Der Sylvin verhält sich für die Steinsalzwärme insofern ähnlich wie das Steinsalz selbst, daß die Absorption durch denselben mit der Dicke der absorbirenden Platte zunimmt, allein bei gleicher Dicke der Platten absorbirt der Sylvin viel weniger Steinsalzwärme als das Steinsalz selbst.

Sehr auffallend ist die außerordentliche geringe Menge dieser Wärme, welche durch den Flussspath gelangt, und die mit der Dicke der absorbirenden Platte sich kaum ändert. Der angewandte Flussspath zeigte sehr deutlichen

Blatterdurchgang, war aber vollkommen klar, farblos und durchsichtig¹⁾. Der wahrscheinliche Fundort desselben ist die *Nunn* bei *Briens*. Die Platten hatten bei Dicken von 2,8^{mm} bis 10^{mm} einen Durchmesser von 52^{mm}.

Beim Chlor- und Bromsilber nimmt die Absorption mit der Dicke der absorbirenden Platte zu. Allein die angewandten Platten waren überhaupt nur dünn, daher mag es kommen, daß eine Verschiedenheit in der Absorption durch Chlorsilber und durch Bromsilber kaum wahrzunehmen ist.

Dickere Steinsalzplatten.

Wurden statt der dünnen Platten dickere von 15 bis 18^{mm} Dicke angewendet, so strahlten diese, bis zu derselben Temperatur wie die dünneren erhitzt, nicht nur mehr Wärme überhaupt aus, sondern diese ging auch in größerem Verhältnisse durch die verschiedenen Platten. Der Grund dieser Erscheinung ist unter Berücksichtigung der oben erwähnten theoretischen Betrachtungen leicht einzusehen.

Denn denkt man sich die dicke Platte in zwei parallele Platten getrennt, so wird nicht nur die der Säule zugewandte, welche die erste heißen soll, Wärme zur Säule senden, sondern auch von der zweiten wird Wärme durch die erste hindurch zur Säule gelangen, von beiden zusammen also jedenfalls mehr als von einer allein. Aber zugleich ist klar, daß in dieser größeren Menge auch ein relativ größerer Antheil von der nicht absorbirbaren Wärme enthalten seyn muß. Denn stellt man sich die beiden parallelen Platten wiederum vor, so strahlt die vordere, der Säule zugewandte, Wärme von derselben Beschaffenheit zur Säule wie wenn sie allein vorhanden wäre, die Wärme aber, welche von der zweiten Platte kommt und durch die erste hindurch gegangen ist, hat ihre Zusammensetzung geändert. Sie hat einen Theil der absorbirbaren Strahlen verloren und ist deshalb relativ reicher an nicht absorbirbaren und deshalb ist auch die ganze Menge der aus beiden, oder aus der

1) Ein Paar später erhaltene Platten waren nicht überall klar.

einen dicken Platte austretenden Wärme reicher an nicht absorbirbaren Strahlen.

Bei den dickeren Platten hat sich indeß noch ein eigenthümlicher Umstand herausgestellt. Die eine derselben von 16^{mm} Dicke war vollkommen wasserhell, in einem Grade wie die Steinsalzplatten sehr selten vorkommen, die andere von 15^{mm} war in ihrem Innern weniger klar und zeigte wenige fremde Einnengungen. Die Wärme dieser beiden Platten war wesentlich verschieden. Es folgen hier zwei Beobachtungsreihen, die mit der einen, und drei, die mit der anderen angestellt sind, und zwar enthalten diese nicht nur die nach Procenten berechneten Werthe, sondern auch die Beobachtungen des Galvanometers, damit man beurtheilen könne, wie weit die mit derselben Platte erhaltenen Werthe unter sich übereinstimmen.

Steinsalz.

Datum der Beobachtung	nicht überall ganz klar 15mm dick		überall ganz klar 18mm dick	
	20. Mai	21. Mai	21. Mai	30. Mai
Durchgang durch	Ausschlag des Galvan.	Proc.	Ausschlag des Galvan.	Proc.
Luft	50	100	41	100
Steinsalz	29,7	59,4	23,0	53,6
1mm				
2	20	40	10,1	24,6
5	20	40	10,1	24,6
80	35	70	27,3	66,58
Sylvin	28	56	19,5	47,5
20	28	56	19,5	47,5
29,5	8,2	16,4	1,2	2,9
Fluorpath	7,5	15	0,9	2,19
10	31,0	62	26,5	64,6
Chlorsilber	23,7	47,4	19,25	46,9
3	34	68	28,5	69,5
Bromsilber	22,2	44,4	17,25	42,1
2,75	7,5	15	7,3	17,8
Selen				
2,5				

Diese Zahlen zeigen wie viel die weniger reine Platte mehr von der Wärme mit kleinem Absorptionscoëfficienten oder der nicht absorbirbaren Wärme aussendet als die reinere. Besonders tritt dieß bei der Absorption durch die Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke hervor, die von der Wärme der ganz reinen Platte 24 Proc., von der der weniger reinen dagegen 40 Proc. durchläßt, welche auch von der dicken Masse von 80^{mm} nicht mehr absorbirt werden.

Hiernach erscheint es wahrscheinlich, daß die durch Steinsalz nicht absorbirbare Wärme von Verunreinigung herrührt, welche die dickere Platte enthielt. Daß es sich so verhält, dafür spricht auch noch der Umstand, daß die reine Platte bei gleicher Temperatur weniger Wärme aussandte als die unreinere, obgleich sie um ein Fünftel dicker war als diese. In welchem Maasse dieß der Fall war, ergibt sich aus den Ausschlägen des Galvanometers, welche bei direkter Strahlung durch die Luft erhalten worden sind. Diese größere Ausstrahlung erklärt sich dadurch, daß das Steinsalz ein sehr viel kleineres Ausstrahlungsvermögen besitzt als die andern fremden Bestandtheile, die ihm beigemischt sind. Die Wärme, die diese letzteren ausstrahlen, geht, wie es scheint, ungehindert durch das Steinsalz, wo gegen die reine Steinsalzwärme vom Steinsalz mit zunehmender Dicke desselben allmählig und bei hinreichender Dicke vollständig absorbirt wird.

Daß von der Wärme, welche dünne, ganz klare Steinsalzplatten ausstrahlen, der Antheil, welcher leicht durch das Steinsalz geht, auch von fremden Beimischungen herrührt, ist deßhalb nicht wahrscheinlich, weil sich solche Beimischungen weder mit den Augen wahrnehmen ließen, noch durch die chemische Untersuchung haben aufgefunden werden können. Denn es zeigten sich diese Platten frei von Magnesia und von Kalk und ebenso frei von Schwefelsäure.

Das Steinsalz scheint danach auch im ganz reinen Zustande mehr als eine Wärmeart auszusenden, doch möchte es als monothermisch zu betrachten seyn, da es die eine

vom Steinsalz stark absorbirbare Wärmeart in so großer Menge aussendet, daß dagegen die andere, oder die anderen, wenig oder gar nicht in Betracht kommen.

Auf dieser Eigenschaft beruht die große Diathermansie dieser Substanz. Denn in der Wärme, welche die meisten anderen Körper ausstrahlen, und besonders die, welche bisher bei dergleichen Versuchen als Wärmequelle dienten, sind nur wenige oder gar keine Strahlen enthalten, die vom Steinsalz ausgestrahlt und folglich von diesem absorbirt werden.

Ausstrahlung von Sylvin.

Wurden Sylvinplatten von 3 bis 4^{mm} Dicke in dem Luftstrom der Lampe bis zu derselben Temperatur wie die Steinsalzplatten erhitzt, so wurden im Mittel folgende Werthe erhalten.

Von der Wärme, welche klare
Sylvinplatten
von 3 bis 4^{mm} Dicke bei 150° C. ausstrahlten, gingen durch:

Luft		100 Proc.
Steinsalz	2 ^{mm} dick	61,4
"	20	59,2
Sylvin	3	49,6
"	20	28,4
Flusspath	2,8	58,7
"	10	54,5
Cblorsilber	0,6	62,5
"	3	36,7
Bromsilber	0,3	70,5
"	2,75	43,7
Selen	2,5	9,53.

Diese Zahlen zeigen zunächst, daß das Steinsalz viel mehr von der Sylvinwärme als von seiner eigenen durchläßt. Auch nimmt die Absorption der Steinsalzwärme mit der Dicke der absorbirenden Steinsalzplatten zu, wogegen von der Sylvinwärme durch die dünnen Steinsalzplatten

kaum mehr als durch die dicken geht. Ferner zeigt eine Vergleichung dieser Zahlen mit den oben S. 449 beim Steinsalz erhaltenen, daß der Sylvin auch mehr von der Sylvinwärme, als das Steinsalz von seiner eigenen Wärme durchläßt.

Besonders auffallend aber ist das Verhalten des Flussspathes, der von der Wärme des ganz reinen Steinsalzes kaum etwas durchläßt, dagegen von der des Sylvins etwa die Hälfte der ganzen auffallenden Menge, und zwar fast gleichviel durch eine Platte von 10^{mm}, wie durch eine von 2,8^{mm} Dicke. Es rührt dies ohne Zweifel davon her, daß der Sylvin, ähnlich wie das nicht ganz reine Steinsalz, mehrere, vielleicht sogar viele Wärmearten ausstrahlt, von denen der Flussspath wie auch der Sylvin selbst gewisse leicht hindurch läßt.

Die beiden sonst so ähnlichen Substanzen, Sylvin und Steinsalz, die auch nahe gleiche Mengen von der Kienrußwärme durchlassen, verhalten sich, wie diese Versuche lehren, nicht nur in Bezug auf ihr Vermögen andere Wärmearten durchzulassen, sondern auch in Bezug auf die Art der Wärme, die sie ausstrahlen, verschieden.

Bekanntlich ist auch ihr Verhalten in Bezug auf die Durchlassung des Lichts verschieden. Beide sind zwar durchsichtig und farblos, lassen daher die verschiedenen Farben alle gleich gut hindurch, allein die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts ist in beiden verschieden. Der Sylvin hat nach Dr. Groth's ¹⁾ Messung einen Brechungsexponenten = 1,5021, während der des Steinsalzes nach Grailich ²⁾ für dieselbe Linie $D = 1,5429$ ist.

Ausstrahlung von Flussspath.

Man hätte erwarten sollen, daß der Flussspath die Wärme des Steinsalzes ebenso gut ausstrahlt, wie er sie zu absorbiren scheint, und daß daher auch wiederum seine Wärme vom Steinsalz gut absorbirt werde. Allein, wie aus

1) Pogg. Ann. CXXXV, 667.

2) Krystallographisch optische Untersuchungen S. 78.

der folgenden Tabelle hervorgeht, läßt das 20^{mm} dicke Steinsalz noch 70,8 Proc. von der Wärme des Flußspathes durch.

Von der Wärme, welche eine klare, farblose
Flußspathplatte
von 3,8^{mm} Dicke bei 150° C. ausstrahlte, gingen durch:

Luft		100 Proc.
Steinsalz	2 ^{mm} dick	80,5
"	20	70,8
Sylvin	3	88,9
"	20	85,1
Flußspath	2,8	19,2
"	10	9,1
"	19 ¹⁾	6,2
Chlorsilber	0,6	67,8
"	3,0	54,6
Bromsilber	0,3	72,2
"	2,75	45,1
Selen	2,5	21,3.

Ungeachtet der großen Leichtigkeit, mit welcher die Strahlen des Flußspathes das Steinsalz durchdringen, wäre es doch möglich, daß dieser vom Steinsalz absorbirbare Strahlen aussendet. Denn die oben S. 437 angeführten Versuche zeigen, daß Flußspath bei gleicher Dicke und gleicher Temperatur der ausstrahlenden Platten mehr als dreimal so viel Wärme als das Steinsalz aussendet. Wären beide ausstrahlende Platten dünner gewesen, so würde das Verhältniß noch größer ausgefallen seyn, da der Flußspath wenig diatherman für dunkle Wärme ist und deshalb als dünne Platte nicht weniger wie als dicke ausstrahlt, wogegen bei dem diathermanen Steinsalz die Ausstrahlung mit der Dicke zunimmt. Gesetzt nun es wäre $\frac{1}{3}$ von der Wärme, die der Flußspath aussendet, Steinsalzwärme, die von der dicken Steinsalzplatte ganz absorbirt würde, so blieben immer noch zwei Drittel, die ungehindert durch das Steinsalz

1) Zwei aneinander gelegte Platten von 10 und von 9^{mm} Dicke.

hindurch gingen. Doch könnte auch möglicher Weise die Wärme, welche der Flussspath bei 150° C. ausstrahlt, anderer Art seyn als die, welche er bei gewöhnlicher Temperatur aussendet und folglich bei dieser Temperatur auch absorbirt. Wahrscheinlich aber beruht dieß Verhalten auf dem eigenthümlichen Reflexionsvermögen des Flussspath, von dem in dem folgenden Theile dieser Abhandlung die Rede seyn wird.

Am stärksten wird die Flussspathwärme vom Flussspath selbst absorbirt. Hier wiederholt sich, was bei der Ausstrahlung des Steinsalzes und des Sylvins sich zeigte, daß die Absorption durch die gleichartige Substanz mit der Dicke derselben zunimmt, während andere Wärmearten durch dicke Flussspathplatten fast in derselben Menge wie durch dünne hindurch gehn.

Ausstrahlung von Chlorsilber und Bromsilber.

Die zur Ausstrahlung benutzte Platte von Chlorsilber hatte eine Dicke von $2,5^{\text{mm}}$, die von Bromsilber sogar nur von 1^{mm} . Die Wärme von beiden wird, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist, durch Steinsalz und Sylvin in sehr großer Menge, vom Flussspath etwas weniger durchgelassen. Es ist indess bereits bemerkt worden, daß es bis jetzt nicht möglich war, homogene Platten dieser Körper von größerer Dicke herzustellen. Bei dünnen Platten aber treten weder die Unterschiede der Ausstrahlung, noch der Absorption genügend hervor. Wahrscheinlich ist die geringe Dicke der Platten auch die Ursache, weshalb die Chlor- und Bromsilber-Platten die Wärme von allen den Körpern, die hier als Ausstrahler benutzt sind, nahe gleich gut durchlassen und auch die des Chlor- und Bromsilbers selbst kaum in geringerem Maasse als alle anderen Wärmearten.

Von der Wärme, welche eine Platte ausstrahlte von:

gingen durch:		Chlorsilber. 2,5 ^{mm} dick bei 150° C.	Bromsilber. 1 ^{mm} dick bei 150° C.
Luft		100	100
Steinsalz	2 ^{mm}	71,6	70,6
"	20	72,1	73,3
Sylvin	3	78,7	66,2
"	20	65,2	60,9
Flusspath	2,8	51,6	53,1
"	10	43,6	48,3
Chlorsilber	0,6	59,8	53,9
"	3,0	41,3	37,0
Bromsilber	0,3	69,4	65,3
"	2,75	41,8	37,5
Selen	2,5	13,7	10,9

Ergebnisse.

Fasst man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so sind sie kurz folgende:

1. Die verschiedenen Körper strahlen bei 150° C. verschiedene Arten von Wärme aus. Diese Wärmearten werden von der gleichartigen Substanz mehr als von einer andern absorbirt, und diese Absorption nimmt mit der Dicke der absorbirenden Substanz zu.

2. Es giebt Körper, die nur eine oder einige wenige Wärmearten aussenden, andere, die viele ausstrahlen.

3. Zu den ersteren gehört das Steinsalz, wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben oder der des einen Bestandtheils, des Natriums, nur *eine* Farbe ausstrahlt, ebenso sendet das Steinsalz selbst bei niederer Temperatur nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch wie sein Dampf monochromatisch ist.

4. Neben der eigentlichen Steinsalzwärme sendet das Steinsalz, selbst wenn es ganz klar ist, noch Wärme aus, die von einer Masse von Steinsalz von 80^{mm} Dicke nicht mehr als von einer Platte von 20^{mm} absorbirt wird.

5. Das Steinsalz absorbirt die Wärme, die es ausstrahlt, sehr stark. Es läßt daher nicht alle Wärmearten, wie Melloni behauptete, gleich gut durch.

6. Die grofse Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, dafs es nur eine Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbiert, und dafs fast alle andern Körper Wärme aussenden, die nur einen kleinen Anthcil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet. Alle Strahlen aber, welche anderer Art sind als die, welche ein Körper aussendet, werden nicht von ihm absorbiert, sondern gehen ungeschwächt hindurch.

Man kann hieraus schliessen, dafs jede Substanz nur deshalb diatherman ist, weil sie nur wenige ganz bestimmte Wellenlängen aussendet, daher auch nur diese absorbiert, alle übrigen aber hindurch läfst.

7. Der Sylvin verhält sich ähnlich wie das Steinsalz ist aber nicht in gleichem Maafse monothermisch. Auch bei diesem ist eine Analogie mit seinen glühenden Dämpfen oder denen des Kaliums vorhanden, welche bekanntlich ein fast continuirliches Spektrum liefern.

8. Der Flufsspath absorbiert die reine Steinsalzwärme vollständig. Man sollte deshalb erwarten, dafs die Wärme, die er aussendet auch stark vom Steinsalz absorbiert werde. Es gehen indefs 70 Proc. derselben durch eine Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke. Mit Rücksicht auf das Verhältnifs der Wärmemenge, die der Flufsspath aussendet, im Vergleich zu der des Steinsalzes liesse sich dies wohl erklären, doch wäre es möglich, dafs der Flufsspath bei 150° schon andere Wärmearten ausstrahlt, als er bei gewöhnlicher Temperatur absorbiert. Wahrscheinlich aber hängt dies Verhalten mit dem grofsen Reflexionsvermögen des Flufsspaths für Steinsalzwärme zusammen, von dem in dem folgenden Theil dieser Abhandlung die Rede seyn wird.

9. Wenn es möglich wäre von der bei 150° C. ausgestrahlten Wärme ein Spektrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, das Spektrum nur eine leuchtende Bande enthalten. Wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spektrum viel aus-

gedehnter seyn, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spektrum einnehmen, das die vom Kienrufs ausgestrahlte Wärme bilden würde.

Ueber Durchsichtigkeit.

Wie man annimmt, daß zwischen den Körpern, selbst wenn sie ein und dieselbe Temperatur haben, ein beständiger Austausch der Wärme stattfindet, so ist man auch berechtigt anzunehmen, daß ein solcher Austausch des Lichtes statt hat. Wir sind nicht im Stande das Licht, das die Körper bei gewöhnlicher Temperatur aussenden, zu beobachten, allein sie absorbiren bei dieser Temperatur von dem Lichte das auf sie fällt, denn dadurch allein entsteht ihre Körperfarbe; zwar stammt dieses Licht von Quellen höherer Temperatur, doch werden die Körper dieselben Wellenlängen, die sie absorbiren, aussenden, es sey denn, daß man annimmt, daß das Licht bei der Absorption sich in etwas anderes, etwa in Wärme umsetzt, wofür jedoch Beweise nicht vorliegen. Wenn aber überhaupt ein solcher Austausch des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so würde folgen, daß die durchsichtigen Körper entweder nur solche Strahlen aussenden, die in dem von glühenden Körpern ausgesandten Lichte nicht enthalten sind, denn dann absorbiren sie auch nichts von dem Lichte der glühenden Körper, sondern lassen alles hindurch: oder daß sie nur eine oder einige wenige Wellenlängen des für uns wahrnehmbaren Lichtes aussenden, denn dann absorbiren sie auch nur diese und lassen alle andern durch, so daß die Intensität des durchgelassenen Lichtes nur um die wenigen absorbirten Wellenlängen geringer, als die des auffallenden ist. Man kann daher wohl behaupten, daß die Durchsichtigkeit der Substanzen darauf beruht, daß sie nur einige wenige von den Wellenlängen aussenden, die das uns bekannte Licht enthält.

(Schluß im nächsten Heft.)

**V. Zur Frage, wie nicht-leitende Substanzen
influencirt werden; von J. C. Poggendorff.**

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, Juli 1869).

In einer Abhandlung, die ich in der Klassensitzung vom 18. Febr. 1867 vorgelesen habe, von der aber nur wenige Worte in den Monatsbericht übergegangen sind, habe ich unter anderen Versuchen auch den beschrieben, daß ich dicht an oder gegen die Scheibe einer Elektrisirmaschine, nachdem sie einige Male herumgedreht worden, eine Franklin'sche Tafel hielt, und derselben, an ihrer abgewandten Seite, einen Knöchel näherte, erst während sie der influencirenden Wirkung der Scheibe ausgesetzt war, und dann, nachdem ich sie aus derselben entfernt hatte. In beiden Fällen bekam ich einen stechenden Funken, im ersten einen positiven, im zweiten einen negativen. Dieselben beiden Funken konnte ich unter gleichen Umständen aus der der Scheibe zugewandten Seite der Tafel ziehen, und eben so erhielt ich sie, wenn ich den Finger erst der einen und dann der andern Seite näherte. Die angewandte Tafel war nur eine halbe Linie dick; eine zwei Linien dicke verhielt sich aber eben so: selbst Wachs- und Harztafeln von drei Viertelzoll Dicke, die auf einer oder beiden Seiten mit Stanniol belegt worden, gaben ein ähnliches Resultat.

Belegte Tafeln aus Isolatoren verhalten sich also bei dieser Influenz durchaus wie Metallplatten, und daher sagte ich schon in der erwähnten Abhandlung, daß sie ganz füglich als Schild beim Elektrophor dienen könnten, wenngleich ein dicker metallner Schild mit abgerundetem Rande natürlich vorzuziehen ist.

Vor längerer Zeit wurde ich durch andere Betrachtungen an diesen Versuch erinnert und veranlaßt, ihn mit einem eigentlichen Elektrophor zu wiederholen. Der Kuchen dieses Elektrophors bestand aus gehärtetem Kautschuk oder

Ebonit. 1) Eine auf denselben gelegte Franklin'sche Tafel zeigte ganz die früheren Erscheinungen. Darauf liegend und mit der Form des Elektrophors verbunden, gab sie an der Oberseite einen negativen Funken, und, nachdem sie abgehoben worden, einen positiven. Dieselben beiden Funken konnte ich auch von der Unterseite erhalten, und eben so den einen von der oberen, und den anderen von der unteren Seite. Um von letzterer Seite den negativen Funken zu erhalten, mußte natürlich zwischen Kuchen und Tafel ein herausragender Stanniolstreif eingeschoben worden seyn, dem man den Finger nähern konnte.

Zwei, drei, vier und mehr Franklin'sche Tafeln auf einander gelegt als Schild des Elektrophors benutzt und gleichzeitig abgehoben, wirkten ähnlich, nur etwas schwächer. Auch konnte ich aus der Oberseite einer einzigen Tafel schon die beiden Funken erhalten, wenn ihre Unterseite nicht belegt war. Und selbst diese unbelegte Seite gab, nach dem Abheben der Tafel, kleine positive Funken, wenn ich ihr an verschiedenen Stellen den Knöchel näherte.

Als ich diesen Versuch vor längerer Zeit Hrn. Magnus zeigte, und von den Schwierigkeiten sprach, welche die Erklärung desselben nach der gewöhnlichen Theorie darbietet, nach der Theorie nämlich, gemäß welcher ein z. B. negativ elektrisirter Körper auf der ihm zugewandten Seite eines Isolators positive, und auf der abgewandten Seite negative Elektricität entwickeln soll, wie bei einem Leiter, — wenn dem nicht besondere Umstände entgegenstehen — äußerte Derselbe, diese Theorie sey auch nicht richtig.

Vielmehr behauptete er, es werde bei der Influenz von nichtleitenden Substanzen die Null-Elektricität auf beiden Seiten derselben zerlegt. Jede Seite einer isolirenden Platte erhalte positive und negative Elektricität.

1) Ich adoptire hier den Namen *Ebonit*, welchen die Engländer der Substanz wegen ihrer äußeren Aehnlichkeit mit dem Ebenholz gegeben haben, weil er mir besser zu seyn scheint als *Kamm-Masse*, *Hartkautschuk*, *Hartgummi*. *Horngummi*, oder, wie die Berliner Fabrikanten sagen, *hornisirtes Gummi*.

Einen genügenden Grund oder einen Beweis für diese Theorie wufste er nicht anzugeben; auch vermochte er mir nicht zu sagen, von wem sie herstamme; er selbst machte auf ihre Urheberschaft keinen Anspruch.

Diese, meines Wissens noch niemals öffentlich ausgesprochene, den Ansichten gewichtiger Autoritäten widersprechende Theorie erschien mir im ersten Augenblick, muß ich gestehen, etwas paradox. Als ich indess ein wenig über sie nachdachte, konnte ich nicht umhin, ihr beizupflichten, sie für natürlich, ja für nothwendig zu halten.

In der That, der erste Act der Influenz auf eine isolirende Platte kann füglich kein anderer seyn, als daß auf ihrer ganzen Oberfläche, also auf jeder ihrer Seiten, die Null-Elektricität in ihren positiven und negativen Bestandtheil zerlegt wird.

Auch ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß diese somit in jedem Punkt getrennten Elektricitäten sich auf oder in der Platte nach der einen und der andern Seite hinbegeben sollten, denn sonst müßte man für die Platte einen Grad von Leitungsfähigkeit statuiren, den man ihr bei einer Dicke von einer oder mehreren Linien doch unmöglich zuschreiben kann. Soweit also müßten die getrennten Elektricitäten beide an dem Orte ihrer Trennung verbleiben, und den Isolator, nach Aufhebung der Influenz, unelektrisch erscheinen lassen, da sie, wenn sie auch nicht zusammenfließen, wie auf einem Leiter, doch vermöge ihrer gegenseitigen großen Nähe keine Wirkung in die Ferne auszuüben vermöchten.

Allein es ist so gut wie unmöglich, diesen primären Influenz-Zustand aufrecht zu halten, denn immer geht die eine oder andere der getrennten Elektricitäten von der Platte auf deren Umgebung über, in größerer oder geringerer Menge, je nach der Dauer und Stärke der Influenz.

Dies gilt sowohl von Isolatoren als von Leitern; ich wenigstens habe keine Substanz, von welcher Art und Gestalt sie auch seyn mochte, nach der Influenz ganz unelektrisch finden können.

Welche der beiden Elektricitäten hiebei entweicht, welche also zurückbleibt, das hängt von Umständen ab.

Bei Leitern ist die entweichende Elektricität wohl ohne Ausnahme von gleicher Art mit der influencirenden, von welcher sie abgestoßen wird, und die zurückbleibende ist über die ganze Oberfläche ausgebreitet.

Bei Isolatoren können zwei Fälle eintreten. Entweder, und zwar sehr häufig, ist auch bei ihnen die aus beiden Seiten einer Platte entweichende Elektricität gleichnamig mit der inducirenden, obschon dabei wohl selten gleich in Menge. Oder es bewirkt die Gestalt und Beschaffenheit der benachbarten Körper, daß von der dem inducirenden Körper zugewandten Vorderseite die gleichnamige, und von der Hinterseite die ungleichnamige entweicht. Und so erscheint denn der Isolator nach aufgehobener Influenz im ersten Fall auf beiden Seiten mit ungleichnamiger Elektricität begabt, und im letzteren auf der Vorderseite mit ungleichnamiger, und auf der Hinterseite mit gleichnamiger, wie ein Leiter während der Influenz.

Die überschüssige Elektricität, welche man nach aufgehobener Influenz auf einem influencirten Körper, namentlich auf einem Leiter, antrifft und durch Wirkung von Spitzen usw. künstlich steigern kann, ist folglich, nach dieser Ansicht, nicht das Resultat der reinen Influenz oder Vertheilung, sondern hervorgegangen aus einem gemischten Proceß, aus der Combination der Influenz oder Zerlegung der Null-Elektricität mit der Ausstrahlung oder Entweichung eines der Bestandtheile derselben.

Ich müßte mich sehr irren, wenn nicht die vorhin angeführten Beobachtungen eine Stütze für diese Ansicht geben sollten.

In der That, legen wir die Franklin'sche Tafel auf den Elektrophor, so werden, dieser Ansicht gemäß, durch influencirende Wirkung desselben zunächst auf jeder Seite der Tafel positive und negative Elektricität entwickelt. Die negative der Oberseite können wir bei dieser Lage der Tafel in Gestalt eines Funkens entfernen. Heben wir nun die

Tafel von dem Elektrophore ab, so haben wir also an ihrer Unterseite positive und negative, an ihrer Oberseite bloß positive Elektricität.

Aus beiden Seiten der Tafel läßt sich jetzt ein positiver Funke ziehen, aus der Oberseite, weil deren positive Elektricität keine Einwirkung von den beiden Elektricitäten der Unterseite erleiden kann, aus der Unterseite, weil deren negative Elektricität von der positiven der Oberseite gebunden wird.

Allein das Resultat dieser Entfernung der positiven Elektricität muß in beiden Fällen ein verschiedenes seyn. Entfernen wir sie von der Oberseite, so muß die Unterseite in den indifferenten Zustand zurückgehen, indem ihre beiden Elektricitäten nun nicht mehr getrennt gehalten werden, also zusammenfließen. Entfernen wir dagegen die positive Elektricität von der Unterseite, so behält dieselbe ihre negative Elektricität, und da die positive der Oberseite nicht fortgenommen wurde, muß also im letzteren Falle die Tafel *geladen* seyn.

Begreiflich kam es darauf an, diesen Ladungszustand nachzuweisen, und wirklich ist mir dasselbe gelungen, indem ich die beiden Belege der Tafel durch einen Metallbügel mit einander verband. Hatte ich die positive Elektricität von der *Oberseite* entfernt, so war von einem Entladungsfunken nichts zu bemerken; hatte ich sie dagegen von der *Unterseite* fortgenommen, so erschien ein solcher, zwar klein, aber unverkennbar. So weit wäre also die Theorie vollkommen gerechtfertigt.

Der Theorie nach hätte nun aber auch die Tafel indifferent seyn müssen; allein das war sie nicht; vielmehr erwies sie sich positiv, und zwar auf *beiden* Seiten, was gewiß kein Irrthum war, da eine drei Viertelzoll dicke Wachstafel sich ganz eben so verhielt. Diesen Rückstand von positiver Elektricität halte ich jedoch für keinen Einwand gegen die aufgestellte Theorie ¹⁾, betrachte ihn vielmehr als

1) Bei einem Glas-Elektrophor ist begreiflich die Tafel nach gleicher Behandlung auf beiden Seiten negativ.

das Resultat einer stillen Entweichung der vom Ebonit-Elektrophor abgestoßenen negativen Elektricität aus beiden Seiten der Tafel.

Was mich in dieser Ansicht bestärkt, ist die oft von mir beobachtete Thatsache, daß eine Glasplatte, die man, getragen von drei Wachstügelchen, in geringer Höhe ruhig und unberührt, entfernt von allen Spitzen, über einem solchen Elektrophor liegen läßt, nach wenigen Minuten ebenfalls positive Elektricitäten auf beiden Seiten zeigt, selbst wenn sie eine Dicke von drei und mehr Linien hat. Es macht dabei keinen Unterschied, ob die Glasplatte belegt oder unbelegt ist, wie ich denn überhaupt glaube, daß die Stanniolbelege, wegen ihrer geringen Dicke, keinen Einfluß auf die beschriebenen Erscheinungen haben, sondern nur die Rolle spielen, die Beweglichkeit der Elektricitätstheilchen auf der Oberfläche der Isolatoren zu erhöhen.

Zusammengefaßt kommt also die neue Theorie, wenn ich sie so nennen darf, darauf zurück, daß sie bei der Influenz in Distanz den ersten Act (die Zerlegung der Null-Elektricität in jedem Theilchen wenigstens der Oberfläche) als gleich annimmt für Isolatoren und Leiter, und daß sie keinen anderen Unterschied zwischen dem Verhalten beider Körperklassen in diesem Prozesse statuirt als den, welcher aus der leichten Beweglichkeit der Elektricität in letzterer entspringt.

Im Grunde ist diese Ansicht sehr einfach, aber sie hat einige Wichtigkeit für die richtige Beurtheilung der mannigfachen Erscheinungen bei den Influenzmaschinen, deren vollständige Theorie bis jetzt noch nicht gegeben seyn möchte.

Schließlich will ich noch einer nicht uninteressanten Modification der beschriebenen Versuche erwähnen, darin bestehend, daß man eine *geladene* Franklin'sche Tafel als Schild des Elektrophors anwendet.

Legt man sie mit der *negativen* Seite auf den gleichfalls negativen Ebonit-Elektrophor, so sind alle Erscheinungen den vorhin beschriebenen gleich. Die Ladung der Tafel nimmt keinen Theil daran, und behält selbst nach mehrma-

liger Wiederholung der Versuche ihre Stärke fast unverändert.

Anders ist es dagegen, wenn die Tafel mit der *positiven* Seite auf den Elektrophor gelegt wird. Verbindet man nun die negative Oberseite mit der Form des Instruments, so bekommt man einen lebhaften Funken oder Schlag, je nachdem man die Verbindung durch einen Drahtbügel oder mit den Händen vollzieht. Abgehoben giebt die Tafel keinen Funken: kehrt man sie aber um, und legt sie mit der *negativen* Seite auf den Elektrophor, so erhält man aus ihrer positiven Oberseite wiederum einen Funken, wenn man dieselbe mit der Form verbindet. Diese Operation kann man unter jedesmaliger Umkehrung der Platte wenigstens 4 bis 6 Male wiederholen; immer erhält man einen Funken, aber freilich in abnehmender Stärke, und wenn man nun die Ladung der Platte untersucht, findet man sie auf ein Minimum reducirt.

Hiebei bleibt, wie leicht zu erachten, der Elektrophor auch nicht unverändert. Nach jedem Schließungswinkel findet sich seine Polarisation umgekehrt. Nach dem ersten ist er auf der Oberfläche positiv, nach dem zweiten negativ, nach dem dritten wiederum positiv und so fort.

Offenbar haben diese Erscheinungen ihren Grund darin, daß die entgegengesetzten Elektricitäten, welche auf den sich berührenden Flächen des Elektrophors und der Platte angehäuft sind, mit einander in Verbindung treten, sobald die abgewandten Flächen beider leitend verbunden werden. Und es ist auch klar, daß dabei ein Ueberschuß von Elektricität von der Tafel auf den Elektrophor übergehen muß, weil sonst die Polarität desselben nur vernichtet, nicht umgekehrt werden könnte. Der Erfolg des Versuches wird also davon abhängen, wie stark der Elektrophor erregt, und wie stark die Tafel geladen war.

**VI. Ueber die Breite der Spectrallinien;
von F. Lippich,**

Prof. d. Mechanik an d. technischen Hochschule zu Graz.

1.

Die dynamische Theorie der Gase und Dämpfe bedarf der Annahme, daß den Moleculen nicht nur fortschreitende, sondern auch schwingende Bewegungen zukommen, also selbst bei chemisch einfachen Gasen ein Molecul zu betrachten sey als ein Complex oder als eine Gruppe von Complexen von gegen einander verschiebbaren Atomen. Diese Annahme ist in voller Uebereinstimmung mit der Erscheinung der Spectra glühender Gase und Dämpfe. Denn mag man ein Gasmolecul nun ansehen als einen Complex einer endlichen Anzahl discontinuirlich gelagerter Atome oder als ein Continuum, ähnlich einem festen elastischen Körper, das im Allgemeinen eine polyëdrische Begrenzung besitzt; immer wird ein solches schwingungsfähiges System Schwingungsdauern besitzen, die um endliche Differenzen von einander abstehen.

Wenn nun einerseits an dieser Vorstellung festgehalten werden soll, so muß es andererseits Aufgabe seyn, aus ihr die merkwürdigen Veränderungen der Spectra zu erklären, die durch die bekannten Versuche von Plücker und Hittorf (Phil. Mag. (4) XXVIII) und die sich hieran schließenden von Wüllner (Pogg. Ann. Bd. CXXXV u. CXXXVII) bekannt geworden sind. Sie beziehen sich sowohl auf Veränderungen im Linienspectrum durch *Verbreiterung*, *Verwaschenwerden* der Streifen und *Hinsukommen* neuer Streifen, als auch auf das Auftreten *continuirlicher* Partien und scheinen von der Temperatur des Gases abzuhängen.

Es dürfte schwierig seyn anzugeben, welche von allen diesen Erscheinungen den ponderablen Atomen, welche etwa den Aetherhüllen zuzuschreiben seyen und in wie fern

vielleicht auch die der Elektricität eigenthümliche Bewegung hiebei intervenirt. Für einige dieser Veränderungen glaube ich aber, kann die dynamische Theorie der Gase in ihrer jetzigen Form ganz ungezwungen zu einer Erklärung benutzt werden, namentlich für die *Verbreiterung* der Spectrallinien, und es dürfte sowohl für die Gastheorie als auch für die Spectralanalyse nicht ohne Werth seyn, die Consequenzen dieser Erklärungsweise etwas näher zu betrachten.

Es scheint zwar diese Verbreiterung von sehr untergeordneter Bedeutung, eine kleine Ueberlegung lehrt aber, daß dem nicht so sey, indem sie ohne ein genaues Eingehen in die Constitution der Gase schwer begreiflich seyn würde.

Ein Spectralstreifen, dessen Breite größer ist als die Breite des Spaltenbildes, stellt eigentlich ein continuirliches Spectrum von sehr geringer Ausdehnung vor, weist also auf eine Aufeinanderfolge von Wellenlängen und Schwingungsdauern hin, die entweder continuirlich, oder bei welcher die Differenz zweier aufeinander folgenden Wellenlängen unmerkbar ist, also wenigstens eine ungemein große Zahl verschiedener Schwingungsweisen erfordert. Lenkt man nun ein Molecül als Complex einer endlichen Anzahl von Atomen, so muß man auch zugeben, daß ein solches System nur eine endliche Anzahl verschiedener Schwingungsweisen besitzen werde, also auch nur *einige* der möglichen Schwingungsdauern ungemein nahe gleich werden können. Denkt man sich aber ein Molecül als einen elastischen Körper von verschwindend kleinen Dimensionen, so ist wieder zu beachten, daß das *Gesetz*, nach welchem die verschiedenen möglichen Schwingungsdauern mit der Körperform zusammenhängen, nur von der geometrischen Gestalt dieses Körpers und der Lage der Elasticitätsachsen abhängig ist, nicht aber von der Größe seiner Dimensionen. Wie daher bei einem Körper von endlichen Dimensionen die Differenz zweier möglicher Schwingungsdauern eine große Anzahl von Schwingungen beträgt und nur einzelne derselben ungemein nahe rücken, so müßte dieses auch für ein Molecül zutreffen und

daher die Entfernung der Spaltenbilder, die den Einzelschwingungen entsprechen und von obiger Differenz abhängt, im Allgemeinen eine endliche seyn. Hieraus geht also hervor, daß, sobald man die Molecüle eines Gases als vollkommen gleichartig gebaut ansieht, die Verbreiterung der Spectralstreifen aus möglichen ungemein wenig differenten Schwingungsweisen der Molecüle nicht erklärt werden kann.

Es bliebe daher nur übrig, diese wenig differenten Schwingungsweisen zu erklären aus einem ebenso wenig differenten Bau der Molecüle eines und desselben Gases. Abgesehen jedoch von der Schwierigkeit, die es haben würde, dieselben Atome einmal in einer bestimmten, dann wieder in einer äußerst wenig verschiedenen Gleichgewichtslage anzunehmen, würde aus einer solchen Annahme die thatsächlich eintretende *Verbreiterung* der Spectralstreifen mit steigender Temperatur nicht einzusehen seyn.

Ich glaube daher in der nun folgenden Betrachtung die Voraussetzung festhalten zu müssen: daß mit Rücksicht auf die Nothwendigkeit ein Molecül eines Gases als ein schwingungsfähiges System aufzufassen, *das Spectrum eines ideellen Gases*, in welchem die Molecüle vollkommen freie elastische Systeme seyn werden, *nur bestehen könnte aus einer Anzahl verschiedenfarbiger Streifen absolut homogenen Lichtes*, sobald nur auf die Schwingungsbewegungen der Molecüle allein Rücksicht genommen wird.

2.

Die Molecüle eines Gases haben nach der Krönig-Clausius'schen Theorie fortschreitende Bewegungen mit sehr bedeutenden Geschwindigkeiten und dieser Umstand, in Verbindung mit dem bekannten Einflusse der Bewegung eines leuchtenden Punktes auf die Brechbarkeit der ausgesendeten Strahlen, ermöglicht eine Erklärung der Verbreiterung der Spectralstreifen und zeigt die Abhängigkeit der Streifenbreite von der Temperatur und der Dichte (bezogen auf atm. Luft) des glühenden Gases.

Es sey λ_1 eine der möglichen Wellenlängen der vom ruhend gedachten Gasmolecül ausgesendeten Lichtstrahlen, so ist, wenn dieses Molecül sich mit der Geschwindigkeit v nach einer Richtung bewegt, die mit der Axe der Collimatorlinse, vom Spalt gegen die Linse als positiv angenommen, den Winkel θ einschließt, bezüglich der Brechung die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_1 \left(1 - \frac{v \cos \theta}{c} \right)$$

in Rechnung zu bringen, wenn c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Ferner sey δ die Breite des Spaltenbildes und α eine von λ_1 abhängige Gröfse, welche für das gegebene Spectroskop angiebt, um welche Distanz sich der Mittelpunkt des Spaltenbildes verschiebt, wenn λ_1 um eine Einheit (z. B. eine Einheit der sechsten Decimalstelle) *abnimmt*.

Wären die Gasmolecüle in Ruhe oder bewegten sie sich normal zur Collimatoraxe, so entstünde ein einziges Spaltenbild von der Breite δ , dessen Mittelpunkt O_1 heißen mag, entsprechend der Wellenlänge λ_1 . Der Wellenlänge λ wird dann ein anderes Spaltenbild von derselben Breite entsprechen, dessen Mittelpunkt O von O_1 entfernt ist um

$$\xi = \alpha (\lambda_1 - \lambda) = \frac{\alpha \lambda_1}{c} v \cos \theta.$$

Der größte Werth von ξ wird dem größten Werthe von $v \cos \theta$ entsprechen, also von einem Molecüle herrühren, welches sich in der Collimatoraxe mit der größten Geschwindigkeit bewegt. Hieraus kann aber noch nicht auf die Breite des Spectralstreifens geschlossen werden, denn um diese *sichtbare* Breite zu finden, wird man nothwendig die Helligkeitsvertheilung untersuchen müssen, die aus der Uebereinanderlagerung der einzelnen Spaltenbilder an einer Stelle des Streifens resultirt. Hiebei sollen in dem Gase nur jene fortschreitenden Bewegungen angenommen werden, die in der dynamischen Theorie der Gase zur Erklärung der Druck- und Wärme-Erscheinungen dienen.

In dem Gasraume, der seine Strahlen durch den Spalt sendet, seyen N Molecüle enthalten und n sey die Anzahl

derjenigen, für welche $v \cos \theta$ einen bestimmten Werth hat. Man wird leicht aus den, der Gastheorie zukommenden Betrachtungen ersehen, daß diese Zahl ebenso groß ist, als wenn man allen Theilchen die gleiche mittlere Geschwindigkeit u zuschreiben und also nur θ als veränderlich betrachten würde, daher:

$$n = \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta.$$

Ebenso wird es offenbar erlaubt seyn, für jedes Theilchen statt der augenblicklichen Intensität die gleiche mittlere Intensität i zu setzen, unter welcher gleich diejenige verstanden werden soll, mit welcher ein Punkt des Spaltenbildes beleuchtet wird und welcher Punkt auf der durch O , als Anfangspunkt normal zum Spalt geführten x Axe angenommen werden mag. Die Intensität der Punkte eines Spaltenbildes, das der Wellenlänge λ entspricht, ist dann $i\lambda$ und außerdem sey $iN = J$ gesetzt.

Um die Intensität J_x eines Punktes in der Entfernung x anzugeben, mögen zunächst nur die Intensitäten berechnet werden, die den Spaltenbildern für $\lambda < \lambda_1$ entsprechen. Die dem Falle $\lambda > \lambda_1$ entsprechenden Intensitäten sind die Spiegelbilder der ersteren bezüglich der durch O , parallel zum Spalt geführten Axe. Ferner sind bei der Berechnung zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die äußersten Spaltenbilder, die $\theta = 0$ entsprechen, sich nicht oder theilweise decken.

Für $\theta = 0$ wird ξ_0 , indem man statt v die mittlere constante Geschwindigkeit u setzt, übergehen in

$$\xi_0 = \alpha \frac{\lambda_1 u}{c}.$$

- Es sey zuerst $\xi_0 > \frac{\delta}{2}$, die äußersten Spaltenbilder sollen also nicht theilweise übereinanderfallen, dann giebt die folgende Zusammenstellung die Intensitäten in den einzelnen Punkten:

$$\xi_1 > \lambda$$

$$1) \left\{ \begin{array}{l} \pm \alpha < \frac{\delta}{2}; \quad J_s = i \sum_{\pm} \frac{1}{\xi_1 \pm \frac{\delta}{2}} \\ \frac{\delta}{2} < \alpha < \xi_1 - \frac{\delta}{2}; \quad J_s = i \sum_{\pm} \frac{1}{\xi_1 \pm \frac{\delta}{2}} \\ \alpha > \xi_1 - \frac{\delta}{2}; \quad J_s = i \sum_{\pm} \frac{1}{\xi_1 \pm \frac{\delta}{2}} \end{array} \right.$$

$$\xi_1 < \lambda$$

$$2) \left\{ \begin{array}{l} \pm \alpha < \xi_1 - \frac{\delta}{2}; \quad J_s = i \sum_{\pm} \frac{1}{\xi_1 \pm \frac{\delta}{2}} \\ \xi_1 - \frac{\delta}{2} < \alpha < \frac{\delta}{2}; \quad J_s = i \sum_{\pm} \frac{1}{\xi_1 \pm \frac{\delta}{2}} \\ \alpha > \frac{\delta}{2}; \quad J_s = i \sum_{\pm} \frac{1}{\xi_1 \pm \frac{\delta}{2}} \end{array} \right.$$

Macht man hierin

$$\xi = \alpha \frac{\lambda_1}{c} \cos \theta = \frac{\cos \theta}{\xi_1},$$

$$\Sigma \alpha = \frac{1}{2} N \int \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} N \left[\frac{\xi}{\xi_1} \right],$$

$$iN = J,$$

so erhält man die folgenden Werthe:

$$1') \left\{ \begin{array}{l} J'_s = \frac{1}{2} J \frac{x + \frac{\delta}{2}}{\xi_1} \\ J_s = \frac{1}{2} J \frac{\delta}{\xi_1} \\ J_s = \frac{1}{2} J \left\{ 1 - \frac{x - \frac{\delta}{2}}{\xi_1} \right\} \end{array} \right. \quad 2') \left\{ \begin{array}{l} J'_s = \frac{1}{2} J \frac{x + \frac{\delta}{2}}{\xi_1} \\ J''_s = \frac{1}{2} J \\ J_s = \frac{1}{2} J \left\{ 1 - \frac{x - \frac{\delta}{2}}{\xi_1} \right\} \end{array} \right.$$

Bildet man, in den entsprechenden Theilen die $\lambda > \lambda_1$ betreffenden Intensitäten hinzufügend, die Summen

$$J'_s + J'_{-s}; \quad J''_s + J'_{-s}$$

und führt noch in diese letztere Summe und in J_* eine neue Veränderliche ein durch die Gleichung:

$$x = x' + \xi, - \frac{\delta}{2},$$

so zeigt sich folgende Helligkeitsvertheilung:

a) Ist $\xi, > \frac{\delta}{2}$, so besteht der Spectralstreifen aus einem mittleren Theile von der Breite $2\xi, - \delta$ mit constanter Helligkeit $J_* = \frac{1}{2} J \frac{\delta}{\xi}$. An diesen setzen sich zu beiden Seiten zwei Ränder von der Breite δ an, in welchen die Intensität von J_* bis Null gleichmäßig abnimmt, nämlich nach dem Gesetze:

$$J_* = \frac{1}{2} J \frac{\delta}{\xi} \left(1 - \frac{x'}{\delta}\right).$$

b) Ist $\xi, < \frac{\delta}{2}$, so übersieht man leicht aus den Gleichungen 2') das folgende Resultat:

Der Spectralstreifen besteht aus einem mittleren Theile von der Breite $\delta - 2\xi$, und der constanten Intensität J , an welchen sich zu beiden Seiten zwei Streifen von der Breite 2ξ , anschließen, in denen die Intensitäten von J bis Null gleichmäßig abnehmen.

Es möge entsprechend einer sehr kleinen Spaltenbreite im Falle a), welcher allein bei etwaigen Messungen in Betracht zu ziehen ist, unter der Breite β des Spectralstreifens die Distanz 2ξ , verstanden werden, um welche die Punkte in den Rändern, denen die mittlere Intensität $\frac{1}{2} J_*$ zukommt, von einander absteht. Diese Distanz ist von δ unabhängig, sobald $\frac{\delta}{2} < \xi$, ist, doch ist nicht zu übersehen, daß der Theil mit constanter Helligkeit um so größer wird und sich dem 2ξ , um so mehr nähert, je kleiner δ gemacht wird.

Entsprechend dieser Definition wird

$$\beta = 2\xi, = \frac{2a\lambda_1}{c} \cdot u,$$

oder, wenn man hierin für u seinen Werth in den Einheiten ausgedrückt setzt, wie sie von Clausius gewählt wurden:

$$3) \quad \beta = \frac{2 \cdot 485}{\sqrt{273}} \cdot \frac{\alpha \lambda}{c} \sqrt{\frac{T}{\varrho}}.$$

Die Form der Funktion α kann für das Minimum der Ablenkung und unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Dispersionsformel, wie folgt, gefunden werden. Aus den gemessenen Winkelablenkungen für drei Wellenlängen ist es immer möglich ein dem gegebenen Prismen-System äquivalentes Prisma mit dem brechenden Winkel ε und den Dispersionsconstanten m, n anzugeben. Aus bekannten Formeln ersieht man dann leicht, daß α proportional seyn müsse dem Ausdrucke:

$$\frac{2n \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\lambda_i^3 \sqrt{1 - \left(m + n \frac{2}{\lambda_i^2}\right)^2 \sin^2 \frac{\varepsilon}{2}}}.$$

Endlich kann die für β gefundene Formel zweckmässig durch eine andere ersetzt werden, indem man die Differenz der Wellenlängen sucht, welche den äußersten Spaltenbildern entsprechen, d. h. für ξ_i schreibt:

$$\xi_i = \alpha \frac{\Delta \lambda}{2}.$$

Auf diese Weise wird aus 3) erhalten:

$$3') \quad \frac{\Delta \lambda}{\lambda_i} = \frac{2 \cdot 485}{c \sqrt{273}} \sqrt{\frac{T}{\varrho}}.$$

Diese letzte Gleichung spricht folgendes Gesetz aus:

Das Verhältniß der Differenz der Wellenlängen, die den Rändern des Spectralstreifens entsprechen, zur mittleren Wellenlänge dieses Streifens ist,

bei einem und demselben Gase constant für alle Spectralstreifen und

bei verschiedenen Gasen der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct, der Quadratwurzel aus der Dichte aber verkehrt proportional.

Die Breite der Streifen, wie sie dem Auge im Spectroscop erscheint, wird mit der Brechbarkeit der Strahlen zunehmen und zwar etwas rascher als $\frac{1}{\lambda^2}$.

Die GröÙe $\Delta\lambda$ wird in allen Fällen sehr klein. So findet man für Wasserstoff entsprechend dem Streifen (H_β) die folgenden Zahlen in Milliountel eines Millimeters für die darüber gesetzten Temperaturen:

$$\begin{array}{ccc} 0^\circ & 100^\circ & 2500^\circ \\ \Delta\lambda = 0,006, & \Delta\lambda = 0,012, & \Delta\lambda = 0,018. \end{array}$$

Für Sauerstoff werden diese Werthe 4 mal kleiner und noch geringer bei dichteren Gasen. Uebrigens ist für Wasserstoff der Werth von $\Delta\lambda$ bei 2500° noch immer nahe 14 mal gröÙer als der von Zöllner mittelst seines Reversions spectroscopes erzielte wahrscheinliche Fehler aus neun Messungen.

8.

Ich will noch der Erscheinung bei Umkehrung eines Gasspectrums mit einigen Worten erwähnen. Wie schon von mehreren Seiten hervorgehoben wurde, kann nach der oben benutzten mechanischen Anschauung, die Absorption in einem Gase kaum anders erklärt werden als durch die Annahme, daß die Gasmolectüle von jenen sie treffenden Wellen zum Mitschwingen angeregt werden, die eine mit der möglichen Schwingungsdauer des Atomcomplexes gleiche Schwingungsdauer besitzen. Hiedurch geht ein Theil der lebendigen Kraft der Lichtbewegung verloren, ohne daß gleichzeitig wegen der großen Masse der ponderablen Atome in dem Gase eine merkbare Temperaturerhöhung eintreten könnte.

Hat nun das Molectül gegen den aufommenden Wellenzug eine Bewegung mit der Geschwindigkeit v , deren Richtung mit der von der Lichtquelle aus gezogenen Normalen zur Wellenebene den Winkel θ einschließt, so werden die Impulse, welche der Wellenlänge λ entsprechen, mit einer solchen Frequenz das Molectül treffen, als ob dieses ruhte und das ankommende Licht die Wellenlänge

$$\frac{\lambda}{1 - \frac{v \cos \theta}{c}}$$

hätte. Diese muß aber λ , seyn, wenn das Molectül mit-

schwingen soll, woraus dann folgt, daß diejenigen Lichtstrahlen absorbirt werden können, denen die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{v \cos \theta}{c}\right)$$

zukommt. Es dürfte nicht ohne Interesse seyn hieraus zu bemerken, wie die Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze über das Verhältniß zwischen Absorption und Emission, nämlich, daß bei derselben Temperatur ein Gas genau diejenigen Strahlen absorbire, die es aussendet, auch mit Rücksicht auf die Aenderung der Wellenlänge des ausgesendeten Lichtes durch die Bewegung der Molecüle, ihre volle Gültigkeit behält.

Nach diesen Bemerkungen bildet man sich leicht eine Vorstellung über das Aussehen der dunkeln Streifen bei Umkehrung eines Gasspectrums, indem man sieht, daß die Vertheilung der Dunkelheit eines Streifens und seine Breite genau dieselben Gesetze befolgen, wie sie oben für die hellen Streifen abgeleitet wurden.

Würde die Absorption des continuirlichen Spectrums eine vollständige seyn, so blieben an den dunkeln Streifen nur die unter a) und b) Art. 2 angegebenen Intensitäten übrig. Bei einem continuirlichen Spectrum von mittlerer Intensität würde dann die Dunkelheit beurtheilt werden nach dem Verhältnisse der den Streifen zukommenden Intensitäten, zu denen der anliegenden Partien des continuirlichen Spectrums. Letztere sind aber, wenn mit I die Intensität für $\delta = \alpha = 1$ bezeichnet wird:

$$I \frac{\delta}{\alpha},$$

daher werden die Verhältnisse, wenn:

$$\xi_1 > \frac{\delta}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda_1 u};$$

$$\xi_1 < \frac{\delta}{2}, \quad \frac{J}{I} \frac{\alpha}{\delta} + \left(1 - \frac{2\xi_1}{\delta}\right).$$

Im ersten Falle ist der Grad der Dunkelheit unabhängig von $\frac{\alpha}{\delta}$, und nimmt, wie man aus dem Werthe für u erreicht, in demselben Verhältniß zu, als β oder $\frac{d\lambda}{\lambda_1}$ zunimmt.

Im zweiten Falle hingegen ist der Grad der Dunkelheit abhängig und zugleich von α und δ . Da das zweite Glied überwiegt, so erkennt man das Zunehmen der Dunkelheit bei abnehmendem δ .

[Von den Werthen ähnlicher Verhältnisse ist auch die Möglichkeit abhängig, einen Spectralstreifen auf einem continuirlichen Spectrum sehen zu können. Unter Annahme derselben Bezeichnungen werden die Verhältnisse zwischen der Intensität im Spectrum an der Stelle des hellen Streifens zur Intensität der anliegenden Partien, wenn:

$$\xi_1 > \frac{\delta}{2}, \quad 1 + \frac{1}{2} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda, \mu};$$

$$\xi_1 < \frac{\delta}{2}, \quad \delta = \mu \cdot 2\xi_1, \quad 1 + \frac{1}{2\mu} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda, \mu}.$$

Da im ersten Ausdrucke α nicht vorkommt, so sieht man, daß obige Intensitätsverhältnisse durch Vermehrung der Dispersionskraft nicht gesteigert werden können. Das faktische Sichtbarwerden der Streifen bei grösser werdender Dispersion ist daher wohl zurückzuführen, erstlich auf die zunehmende Breite des Streifens, dann auf den Umstand, daß unser Auge Helligkeitsunterschiede bei geringeren Intensitäten besser wahrnimmt als bei sehr grossen, endlich auf die höchst wahrscheinliche Nichtcontinuität des Sonnenspectrums selbst innerhalb sehr kleiner Partien, wodurch die Intensität bei sehr grosser Dispersion schneller abnehmen wird als nach obiger Formel, der ein continuirliches Spectrum zu Grunde liegt. Der zweite Ausdruck hingegen liefert eine mit ξ_1 und daher auch mit α zunehmende relative Intensität. Diese Betrachtungen bleiben im Wesentlichen ungeändert, wenn man auch vorliegende Theorie der Spectralstreifen nicht acceptirt, da gewiss ein solcher Streifen nicht aus *absolut* homogenem Lichte besteht.]

Die Stärke der Absorption ist natürlich noch abhängig von der Menge der Molecüle, welche ein Lichtstrahl auf seinem Wege trifft, also von der Dichtigkeit und der Dicke der durchstrahlten Schicht. Nach der hier gegebenen Erklärung kann aber dadurch nur die *Dunkelheit* des Streifens der Gränze näher gebracht werden, die in obiger Rechnung

angenommen ist, die *Breite* des Streifens könnte keine Aenderung erfahren.

Dieses Resultat ist vielleicht im Widerspruche mit einigen Vorstellungen über Absorption. Denn nach einigen Anwendungen des Ausdruckes »verstärkte Absorption« will mir scheinen, daß man der Dichtigkeit und der Dicke der durchstrahlten Gasschicht auch eine Vermehrung der *Streifenbreite* zuzuschreiben geneigt sey.

Ich kann mir aber, bei ideellen Gasen wenigstens, keinen annehmbaren Grund hiefür denken. Wollte man etwa auf einen ähnlichen Vorgang hinweisen, wie er bei tönenden Körpern beobachtet wird, wonach diese auch durch Töne, die vom Eigenton abweichen, wenn auch mit geringerer Intensität, in's Mitschwingen versetzt werden können und diese geringere Intensität bei gehöriger Dicke der Schicht merkbar werden könnte; so ist einzuwenden, daß dieser Umstand in der unvollkommenen Erfüllung der Gränzbedingungen bei tönenden Körpern seinen Grund hat, daher bei einem freien Körper ganz entfällt.

Die Verbreiterung der *dunkeln* wie der *hellen* Streifen wird also wohl in denselben Umständen seinen Grund haben.

4.

Ich will den erhaltenen Resultaten einige Bemerkungen hinzufügen und nahe liegende Folgerungen ziehen.

Ganz abgesehen von der Meßbarkeit der Streifenbreite kann schon ihre bloße Vergleichung einige Aufschlüsse gewähren. Zeigen sich in einem Gasspectrum naheliegende Streifen von differenter Breite, so würde dieses auf ein Gemische von verschieden dichten Gasen oder auf verschiedene allotropische Zustände desselben Gases hinweisen. In dieser Beziehung scheinen mir im Sauerstoffspectrum einer Geißler'schen Röhre (ich kenne es leider aus Mangel an Hilfsmitteln nur sehr unvollkommen) einige feine Linien im Blau auf das dichtere Ozon hinzuweisen, dessen Gegenwart in Folge der elektrischen Entladungen wohl zu erwarten steht. — Ob das Auftreten neuer Linien durch intensiver

gewordene Schwingungen derselben Molecule oder durch allotrope Zustände zu erklären sey, ließe sich ebenfalls durch Beachtung der Breite dieser Linien entscheiden.

Bei demselben Gase erlaubt die Breite des Streifens einen Schluss auf seine Temperatur. Besonders an Himmelskörpern, wo alle anderen Mittel fehlen, müßte eine solche Schätzung von Interesse seyn. Es sind auch Verbreiterungen, namentlich an den Wasserstofflinien, an denen sie der geringen Gasdichte wegen am ersten auffallen mußten, beobachtet worden, und zwar von Lockyer bei (H_{β}), von Angström bei einer vierten Wasserstofflinie (h) im Spectrum der Protuberanzen, von Huggins eine sehr bedeutende Verbreiterung von (H_{α}) im Sirius-Spectrum u. s. f. Lockyer und Frankland schlossen zwar aus ihren Versuchen, daß solche Verbreiterungen nur dem höheren Druck des Gases zuzuschreiben seyn, es scheint mir jedoch nicht zweifelhaft, daß in diesen Versuchen das Gas bei höherem Druck auch eine sehr bedeutend höhere Temperatur während des Glühens gehabt hat.

Von Huggins und Lockyer sind auch Verbreiterungen gewisser dunkler Linien im Spectrum des Kernes der Sonnenflecke zuerst beobachtet worden, die demnach auf eine höhere Temperatur der den Kern bildenden Gase und Dämpfe schließen lassen im Vergleiche zu dem Theil der Sonnenatmosphäre, in welchem die Fraunhofer'schen Linien entstehen. Könnte nicht dieser Umstand einen Anhaltspunkt geben für die Lage des Sonnenfleckens-Kernes gegen die Sonnenatmosphäre?

Die Messungen der Streifenbreiten würden über Temperatur und Dichte nicht nur relative Beziehungen zu Tage fördern, sondern es wäre möglich aus ihnen wenigstens angenäherte Werthe dieser Größen abzuleiten. Diese hätten immerhin, so wenig auch die Genauigkeit mit anderen Temperatur- und Dichten-Messungen verglichen werden kann, eine Bedeutung in Fällen, wo andere experimentelle Methoden ihren Dienst versagen oder die Objecte nicht zugänglich sind. Die Gleich-Temperaturen der Gase in Geiß-

ler'schen Röhren, die Temperaturen der Gase und Dämpfe bekannter Stoffe in der Sonnen- und Stern-Atmosphäre, die Dampfdichten mancher schwer flüchtiger Körper könnten, besonders bei nicht zu grossen Dichten der entsprechenden Gase, eine beiläufige Werthermittlung erfahren. Endlich wären Messungen an den Streifen eines und desselben Gases, z. B. an den Wasserstofflinien geeignet, einen experimentellen Nachweis für die Richtigkeit der dynamischen Gas-Theorie zu liefern, selbst wenn man sich nur auf eine Temperatur beschränkte, da bei einer anderen als der angenommenen Ursache für die Verbreiterung der Streifen kaum das oben gefundene Gesetz ebenfalls zutreffen könnte. Entscheidender, aber auch wegen der Temperaturmessung schwieriger, wäre freilich der Vergleich der Breiten eines und desselben Streifens bei verschiedenen Temperaturen.

Bei den vorhandenen Spectroskopen von grosser Dispersionsfähigkeit dürften aber derartige angenäherte Messungen, namentlich wenn man das Beobachtungsfernrohr durch das von Zöllner an seinem Reversionsspectroskop angebrachte ersetzt und so das Princip der doppelten Bilder benutzt, nicht in das Bereich der Unmöglichkeit gehören.

Uebrigens möge nicht vergessen werden, dass die erhaltenen Resultate strenge nur für ideelle Gase gelten. Wenn aber, namentlich bei zunehmendem Druck dem das Gas unterworfen wird, oder bei Dämpfen, eine Abweichung von diesem ideellen Zustande vorhanden ist, d. h. wenn die Weglänge, während welcher ein Molecül in der Wirkungssphäre eines anderen verweilt, nicht mehr verschwindend klein ist gegen die mittlere Weglänge; werden nothwendig auch Veränderungen im Spectrum diesen Umstand anzeigen. In diesem Falle wäre zu erwägen, dass die Schwingungsdauern eines Atomcomplexes durch die gegenseitigen Wirkungen zweier Molecüle während eines nicht mehr verschwindend kleinen Wegtheiles geändert werden, und zwar augenscheinlich die grösseren Aenderungen auf einer kleineren Wegstrecke als die kleineren. Es werden also neue Schwingungsdauern auftreten, deren Intensität im Spectrum um so

kleiner sich zeigen wird, je gröfser ihre Abweichung von der Schwingungsdauer des Gasmolecüls im ideellen Zustande ist. Hiedurch wird ein Spectralstreifen nach beiden Seiten hin ein verwaschenes Aussehen erhalten und der beleuchtete Theil mit zunehmendem Druck um so mehr sich ausdehnen, je mehr das beobachtete Gas in seinem Verhalten vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht. Diese Erklärung stimmt sehr wohl mit den Wüllner'schen Versuchen, nach welchen das Verwaschenwerden bei Sauerstoff und Stickstoff unter viel niedrigeren Druckkräften eintrat, als bei Wasserstoff. Wie das schliessliche Auftreten des continuirlichen Spectrums erklärt werden kann, wage ich jetzt noch nicht auszusprechen.

Ich hätte freilich gewünscht, die hier dargelegte Theorie einer experimentellen Untersuchung unterziehen zu können, vielleicht wären dann manche Bemerkungen weggefallen, andere hinzugekommen. Da es mir leider wegen Mangel an Hilfsmitteln nicht vergönnt ist, diese Arbeit zu unternehmen, mir aber die Consequenzen aus obiger Theorie doch wichtig genug erscheinen, um sie einer Würdigung werth zu erachten; so will ich sie der Aufmerksamkeit der mit kräftigen Spectralapparaten versehenen Physikern empfehlen, gewärtig, in manchen Punkten, in denen mir der Augenschein mangelt, vielleicht eine Berichtigung erfahren zu müssen.

Graz, im Januar 1870.

**VII. Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrides;
von Carl Schultx-Sellack.**

Die vielfach sich widersprechenden älteren Angaben über die Eigenschaften des Schwefelsäure-Anhydrides hat Marignac zusammengestellt und berichtigt¹⁾. Derselbe fand das Verhalten des Schwefelsäure-Anhydrides in der That nicht unveränderlich, und nahm deshalb zwei Modificationen desselben an. Diese werden charakterisirt: 1) Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet bei 46° und erstarrt bei 0° schnell zu einer Masse, welche gleich nach dem Erstarren bei 18° zum größten Theil schmilzt. 2) Das Anhydrid ist nach längerem Aufbewahren nicht mehr schmelzbar, verflüchtigt sich erst bei 100° und verdichtet sich zu flüssigem Anhydrid.

H. L. Buff²⁾ hat später für Schwefelsäure-Anhydrid angegeben: Siedepunkt 46° bis 47°, Erstarrungspunkt 23°, Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr 29°,5, unter gewöhnlichem Luftdruck bedeutend höher; letztere Angabe ist unwahrscheinlich, da in dem zugeschmolzenen Rohr durch die Dampfspannung bei 29°,5 nur eine geringe Druckvermehrung stattfindet.

Schwefelsäure Anhydrid, aus rauchender Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation über eine Schicht von Phosphorsäure Anhydrid im zugeschmolzenen Glasgefäß völlig gereinigt, zeigt folgende Eigenschaften.

Kühlt man das flüssige Anhydrid ab, so wird ein eingetauchtes Thermometer bei 16° stationär und die Flüssigkeit erstarrt in langen durchsichtigen Prismen: zuweilen läßt sich die Flüssigkeit bis nahe 0° abkühlen und erstarrt dann beim Schütteln plötzlich, indem das Thermometer auf 16° steigt. Die durchsichtigen Prismen schmelzen bei derselben Tem-

1) *Ann. chim.* [3] XXXIX, 193.

2) *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* IV, 151.

peratur, und man erhält häufig wieder eine unveränderte Flüssigkeit. Zuweilen aber bleiben in der geschmolzenen Masse weisse Flocken zurück, welche sich zu Warzen von feinen weissen Nadeln vergrößern, und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit in eine verfilzte weisse Masse verwandelt; das Thermometer ist während dieses Vorganges nicht stationär. Dieselbe Umwandlung geschieht nach einiger Zeit stets, wenn man das flüssige Anhydrid bei Temperaturen unter 25° aufbewahrt; bei Temperaturen über 27° bleibt das flüssige Anhydrid unverändert, und wenn ein Theil desselben sich bei niedrigerer Temperatur umgewandelt hatte, so schreitet die Umwandlung bei dieser Temperatur nicht weiter fort.

Erwärmt man die feste Masse, in eine Glasröhre eingeschmolzen, von allen Seiten gleichmäßig, so bleibt sie noch bei 50° unverändert fest, bei höheren Temperaturen wird sie allmählig flüssig, um so schneller, je höher die Temperatur ist, aber selbst wenn ein eingeschlossenes Thermometer 80° zeigt, ist fortgesetztes Erhitzen nöthig. Das Flüssigwerden des festen Anhydrides ist also keine Schmelzung im gewöhnlichen Sinne, so wenig wie die Bildung des festen weissen Anhydrides aus dem flüssigen ein Erstarren im gewöhnlichen Sinne, vielmehr eine moleculare Umwandlung anderer Art, welche innerhalb gewisser Temperaturgränzen vor sich geht. Die aus dem festen Anhydrid erhaltene Flüssigkeit zeigt die Eigenschaften, welche oben für das flüssige Anhydrid angegeben sind.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid erfährt durch Wärme eine außerordentlich starke Ausdehnung; wenn man flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid in einer cylindrischen Röhre von 20° auf 100° erwärmt, so sieht man die Flüssigkeitskule um mehr als $\frac{1}{4}$ sich vergrößern. Durch Beobachtung an einem mit dem Anhydrid gefüllten Dilatometer fand ich das Volumen zwischen 25° und 45° von 1 auf 1,055 zunehmen; daraus berechnet sich der mittlere scheinbare Ausdehnungscoefficient für 1° zu 0,0027. Ein wenig kleinerer Werth

kann aus den von Buff¹⁾ angegebenen Bestimmungen abgeleitet werden. Das Schwefelsäure-Anhydrid hat also von allen bekannten Flüssigkeiten, unterhalb der Siedetemperatur, den größten Ausdehnungscoefficienten, welcher *mehr als zwei Drittel von dem der Gase* beträgt. Nur bei Temperaturen weit oberhalb ihres Siedepunktes zeigt flüssige Kohlensäure und andere Flüssigkeiten einen so großen Ausdehnungscoefficienten.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet unter 760^{mm} Quecksilberdruck bei 46°; bei 20° beträgt sein Dampfdruck etwa 200^{mm} Quecksilber. Das vollständig in den festen Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt, in das Vacuum gebracht, keine wahrnehmbare Dampfspannung, es bildet indessen sehr allmählig Dampf. Zerbricht man ein mit dem festen Anhydrid gefülltes Kügelchen in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasgefäß, so findet man bei 20° nach 8 Tagen eine Dampfspannung von 30 bis 40^{mm} Quecksilber. Bei erhöhter Temperatur ist die Dampfbildung reichlicher; wenn man diesen Dampf abkühlt, so erhält man das flüssige Anhydrid. Wenn man deshalb festes Anhydrid, welches in einem Rohr eingeschlossen ist, erwärmt, während ein Theil des Gefäßes kalt bleibt, so verdichten sich an diesen Stellen die gebildeten Dämpfe zu einer Flüssigkeit und man kann auf diese Weise schon bei 30° eine scheinbare Schmelzung des festen Anhydrides beobachten.

Läßt man größere Mengen des festen Anhydrides in den festen Zustand übergehen, so zeigen dieselben noch nach längerem Aufbewahren im Vacuum sogleich eine beträchtliche Dampfspannung; man kann daraus schließen, daß die Umwandlung in den festen Zustand erst nach langer Zeit vollendet ist.

Der Dampf sowohl des flüssigen als des festgewordenen Anhydrides zeigt die normale Dichte; dieselbe wurde 2,74 bis 2,77 gefunden (berechnet SO_3 2,76). Um die Dampfdichte des festen Anhydrides zu bestimmen, wurde in einer

1) Buff, l. c.

luftleeren Glaskugel, an welche ein meterlanges, 4^{mm} weites Glasrohr angeschmolzen war, ein Kügelchen der Substanz zerbrochen; wenn sich nach längerer Zeit Dampf gebildet hatte, wurde die Spannung desselben nach Oeffnung des Rohres unter Quecksilber gemessen, das Rohr nahe der Kugel abgeschnitten und die Menge des Dampfes in der Kugel durch Zersetzen mit Wasser und Fällung als schwefelsaures Baryum bestimmt.

Man kann hiernach zwei Zustände des Schwefelsäure-Anhydrides charakterisiren:

1) *α-Schwefelsäure-Anhydrid*, erstarrt bei $+16^{\circ}$ in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen, siedet bei 46° .

2) *β-Schwefelsäure-Anhydrid*, entsteht bei Temperaturen unter 25° aus dem ersten, bildet außerordentlich feine weisse Nadeln; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählig Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modification haben: es wird bei Temperaturen über 50° allmählig flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Modificationen sind sehr verschieden. Flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ist mit Schwefelsäurehydrat in jedem Verhältniss mischbar. Enthält die Mischung auf 10 Th. Anhydrid 1 bis 2 Th. Säure, so scheidet sich daraus allmählig *β*-Anhydrid aus; enthält die Mischung mehr Säure, so giebt sie selbst bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; steigt die Säuremenge bis auf 5 Th. gegen 10 Th. Anhydrid, so können aus der Mischung Krystalle von Doppelschwefelsäure erhalten werden. Das *β*-Anhydrid löst sich in Schwefelsäure außerordentlich langsam auf.

Mit Schwefligsäureanhydrid ist flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ebenfalls in jedem Verhältniss mischbar; ist Schwefligsäure-Anhydrid im Ueberschuss, so erhält man auch bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; aus einer Mischung gleicher Theile setzt sich beim Abkühlen *β*-Anhydrid

ab, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder löst; überwiegt die Menge des Schwefelsäure-Anhydrides, so wird ein Theil der Mischung auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Eine chemische Verbindung beider Anhydride, welche H. Rose ¹⁾ vermuthete, scheint nicht zu bestehen; indessen kann man auf eine starke Anziehung zwischen beiden schliessen aus der Erhöhung des Siedepunktes. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider Anhydride siedet bei $+5^{\circ}$; Zinnchlorid, Sn Cl_4 , welches mit Schwefligsäure-Anhydrid ebenfalls mischbar ist, erhöht den Siedepunkt nur bis etwa -5° ; aber auch durch Beimischung von Aether wird der Siedepunkt der schwefligen Säure bedeutend erhöht.

Schwefelkohlenstoff ist bei 30° mit flüssigem Schwefelsäure-Anhydrid vollkommen mischbar, bei niedrigeren Temperaturen ist die Mischbarkeit beschränkt; bei 15° nimmt jede der Flüssigkeiten nur etwa $\frac{1}{4}$ von der anderen auf. Eine Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelkohlenstoff siedet bei 34° . Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure-Anhydrid wirken chemisch auf einander ein, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäurehydrat; nach einiger Zeit scheidet sich aus der Mischung eine braune zähflüssige Masse ab.

Man könnte geneigt seyn, das β -Schwefelsäure-Anhydrid als polymere Modification aufzufassen, da eine Anzahl organischer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleculs zeigen. Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Moleculargewicht der Cyansäure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser, und bildet in hoher Temperatur allmählig Dämpfe von Cyansäure ²⁾. Ebenso können die Aldehyde, die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens, in

1) Pogg. Ann. Bd. 39. 173.

2) Troost & Hautefeuille, Compt. rend. 67. 1845.

einen Zustand übergeben, aus welchem sie nur durch Verdampfung wieder in den normalen Zustand zurückgeführt werden.

Berlin, 12. December 1869.

VIII. *Ueber Klangfiguren durch Luftvibrationen gebildet; von F. Melde.*

Im vierten Hefte des dritten Bandes dieser Annalen 1' 39 S. 560 hat Hr. Vierth einige Mittheilungen über Schwingungen von Luftplatten gemacht, die mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen.

1. Zunächst sind die Klangfiguren, welche Hr. Vierth beschreibt, nicht unbekannt, indem bereits im Jahre 1831 Faraday deren Zustandekommen erwähnt und auch Einiges zur Erklärung dieses Zustandekommens mittheilt. Um sich hiervon zu überzeugen, lese man die betreffenden Stellen der schönen Arbeit Faraday's, die unter dem Titel »Ueber eine eigenthümliche Klasse akustischer Figuren, und über gewisse Formen, welche Gruppen von Theilchen auf schwingenden elastischen Flächen annehmen« auch in diese Annalen (Jahrg. 1832, Bd. XXVI, S. 193) übergegangen ist, nämlich die Absätze 29, 30, 31 und 62.

Diese Faraday'schen Klangfiguren, die gebildet werden, wenn einer schwingenden Platte: Metall- oder Glasscheibe oder einer Membran, eine ruhende von einer gewissen Gränze an mehr und mehr in damit paralleler Lage von oben oder von unten genähert wird, und im einen Fall auf die schwingende, im anderen Fall auf die ruhende Platte Lycopodium oder am Besten Korkfeilicht gestreut wird, haben ferner die größte Aehnlichkeit mit den Klangfiguren, welche vor einiger Zeit Hr. Prof. Kundt in diesen Annalen (Jahrg. 1869, Bd. 137, S. 456) bekannt machte, deren Zu-

standekommen aber unter anderen Bedingungen erfolgt. Die Kundt'schen Klangfiguren betrachte ich meinerseits, und ich glaube auch Hr. Kundt, als durch Longitudinalschwingungen einer Luftplatte erzeugt, die durch kräftige Stöße von einem Punkte aus erregt werden. Die betreffende Luftplatte liegt hierbei zwischen zwei parallelen Flächen, die an der Bewegung selbst keinen Antheil nehmen, weder an den ursprünglich erregten Longitudinalstößen des Glasstabs, noch an den mit diesen nun auftretenden Luftreibrationen. Wenigstens würde man, falls etwa solche Erzitterungen der abgränzenden Wände stattfinden sollten, diese auf irgend eine Weise wegschaffen können. Also eine schwingende Platte ist bei den Kundt'schen Figuren nicht nöthig, und mit Rücksicht hierauf sind diese Klangfiguren von den Chladni'schen Figuren meines Erachtens völlig unabhängig und ihrem Charakter nach auch keineswegs die Analoga der Chladni'schen Figuren für Luft. Denn die Chladni'schen Figuren kommen vorzugsweise durch Transversalbewegungen der Scheibe zu Stande, während die Kundt'schen lediglich durch Longitudinalbewegungen der Luftmasse gebildet werden, und Transversalbewegungen im Sinne wie bei einer festen Scheibe mit freien Oberflächen bei einer Luftmasse nicht möglich sind.

2. Diejenigen Klangfiguren bei festen Scheiben und Membranen, welche den Kundt'schen entsprechen, kennt man noch nicht in genügender Vollständigkeit. Es müßte nämlich ein Mittel erfunden werden: eine Scheibe von einem beliebigen Punkte aus gleichmäfsig nach allen Richtungen hin in *longitudinale* Erschütterungen zu setzen, ebenso wie von dem stossenden Glasstab aus diese Wellen sich in die Luftmasse verbreiten. Beschränkt man sich auf eine Erregungsstelle, die am Rande der Scheibe liegt, so läßt sich allerdings durch einen Glasstab, den man, in der Ebene der Scheibe gelegen, ankittet, eine Longitudinalerregung der Scheibe ermöglichen, und wird man eine Reihe von Klangfiguren hierbei erhalten; aber selbst diese sind noch nicht näher untersucht, geschweige solche, die erhalten würden,

wenn es gelänge, von einem anderen Orte der Scheibe aus solche Longitudinalwellen gleichmäßig ringsherum zu entsenden.

Also diese Kundt'schen Figuren haben zunächst mit den eigentlichen Chladni'schen nicht zu schaffen. Ihre Formen bräutchen deshalb mit keiner Form einer Figur, welche etwa eine der, die Luft abgränzenden, festen Platten giebt, im Zusammenhange zu stehen.

Ganz anders ist es mit den Faraday'schen. Diese Curven kommen dadurch zu Stande, daß eine Scheibe nach einer bestimmten Weise transversal schwingt und von verschiedenen Centren aus die darüber oder darunter liegende Luftplatte in Erschütterungen setzt, wobei die Luftmasse einestheils mit der schwingenden Scheibe gewissermaßen Biegungen erleidet und andernteils jedenfalls auch Longitudinalschwingungen oder Strömungen zwischen den Platten annimmt. Die Figuren, die dadurch erzeugt werden, schließen sich ihrer allgemeinen Form nach aufs Engste an die, der Scheibe zukommende Schwingungsart an, und sobald ein anderer Ton der Scheibe entlockt wird, setzt sich die Schwingungsfigur der Luft auch ebenfalls dem entsprechend um.

Die Bildung der Kundt'schen Figuren erfolgt der Art, daß sich ein eigenthümliches Rippensystem um gewisse Mittelpunkte lagert, die als einfache und doppelte Kanten von Hrn. Kundt bezeichnet worden sind. Die Faraday'schen Curvenfiguren kommen dadurch zu Stande, daß dieses Rippensystem umgekehrt schließlich die Stellen einnimmt, welche der Sand bei der Chladni'schen Figur auf der schwingenden Scheibe besetzt. Auch in diesem Umstande könnte vielleicht eine Verschiedenheit im Wesen der beiden Bildungen erkannt werden. Doch werden genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand erst abzuwarten seyn und es ist trotz dem Mitgetheilten denkbar, daß beiden Erscheinungen eine gemeinsame Ursache zu Grunde liegt, die nur in einem Falle aus secundären Gründen äußerlich etwas Anderes hervorruft.

3. Ich will nun im Folgenden noch einige Mittheilungen über die Methoden machen, die man anwenden kann um die Faraday'schen oder die Kundt'schen Klangfiguren zu erzeugen. Abgesehen also von der Methode Faraday's und der Vierth'schen gelingen dieselben schön, wenn man die Scheibe, welche schwingen soll, mit einem Streichstäbchen versieht und dieses mit nassen Fingern anstreicht. Stellt man die Scheibe hierbei vorher auf einige Finger, und streut Sand darauf, so wird man die eine oder andere Chladni'sche Klangfigur angezeigt bekommen; ordnet man nach ihr die Finger sorgfältiger, so wird die Figur reiner. Ohne sie zu verrücken, klebt man jetzt unter die Scheibe an einigen passenden Stellen kleine gleich dicke Filzstückchen mit Wachskitt auf, setzt die Scheibe auf eine Unterlage worauf vorher das Korkfeilicht gebracht worden ist und streicht erstere an. Man wird dann die betreffende Faraday'sche Figur unter der Chladni'schen haben und kann beide mit einander vergleichen. Diese Methode gestattet ebenso leicht, die schwingende Scheibe, mit Korkfeilicht bestreut, zu unterst zu nehmen, wodurch allerdings nicht gleichzeitig darüber die Chladni'sche hervorgerufen werden kann. Diese beiden Versuche müssen demnächst näher verglichen werden, indem sie mir nicht genau dieselben Erscheinungen darzubieten scheinen, wie man auch von vornherein erwarten kann. Denn im ersten Fall liegt das Korkfeilicht auf einer ruhenden, im letzteren auf einer schwingenden Scheibe. Von der Stelle, die man dem Fusse des Streichstäbchens giebt, hängt natürlich die zu erwartende Figur ab, und muß noch erwähnt werden, daß auf diese Weise nicht gerade die höheren Töne einer Scheibe hervorgebracht werden können. Will man solche Schwingungsarten sehen, so muß man grössere Glasplatten nehmen, die bei derselben Tonlage mehr Abtheilungen bilden wie eine kleinere.

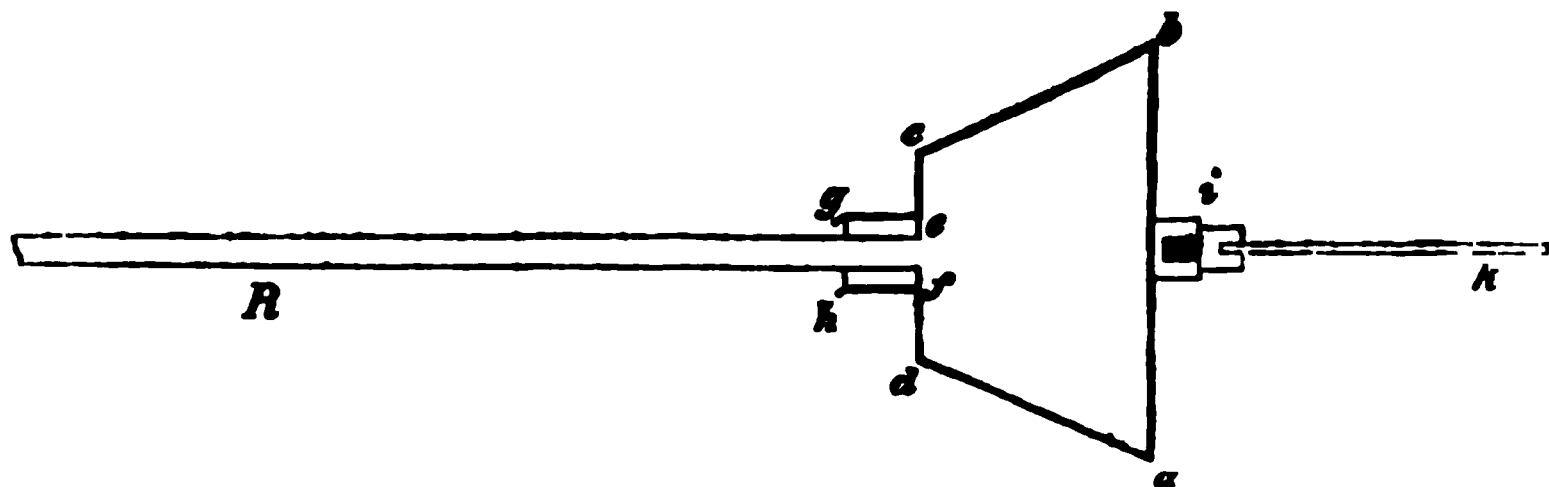
4. Diejenige Manier, welche mir bisher die schönsten Resultate lieferte, besteht in Folgendem. Man kette einen Glasstab oder eine Glasröhre in der Mitte senkrecht auf

eine Glasscheibe (meine war quadratisch und über einen Quadratfuß groß) und erzeuge den tiefsten Longitudinalton der Röhre, indem man sie etwa in der Mitte mit der linken Hand festhält und mit der rechten durch ein nasses Lappchen in Vibration setzt. Bekommt man hierbei einen klaren anhaltenden Ton, so ist die Sache gut, wo nicht, so breche man nach und nach kleine Stücke von der Röhre ab und probire immer, ob sie mit der Scheibe zusammen einen nach und nach besseren Ton gebe. Sobald dieser nun erreicht ist, wird man durch auf die Scheibe gestreuten Sand bekanntermassen eine schöne Chladni'sche Klangfigur erhalten. Man läßt nun diese ungestört, klebt wiederum Filzstückchen unten an, setzt die Scheibe mit dem Stab auf eine Unterlage, am besten eine zweite Scheibe, und streicht die Glasröhre wieder an. Im Moment wird man dann eine tadellose Faraday'sche Klangfigur erhalten, vorausgesetzt, daß vorher auf die untere Scheibe Korkfeilicht gestrent worden war. Das Aufkitten der Glasröhre oder des Glasstabes auf die Scheibe geschieht am besten so, daß man erst einen Korkstopfen mit einem dem Stabe entsprechenden Loche durchbohrt, dann erst den Kork mit Kitt (Mischung von Wachs und Colophonium) aufkittet, erkalten läßt, dann das Loch mit heißem Kitt vollgiefst, hierin das etwas erwärmte eine Ende des Stabes setzt, und durch eine vorher schon passend aufgestellte Korkzange in verticaler Lage erhält bis der Kitt völlig erhärtet ist.

Diese Methode kann meines Erachtens ein Mittel abgeben, um zu beweisen, daß die Kundt'schen Figuren andere sind wie die Faraday'schen. Zu dem Ende verschaffe man sich die von Hrn. Kundt angegebene einfache Einrichtung, um die Luftplatten in Vibration zu bringen. Man wähle bei ihr genau dieselbe Größe der Scheiben wie bei der von mir eben beschriebenen Manier; man regulire ferner die Länge des stoßenden Longitudinalstabes bei dem Kundt'schen Apparate so, daß er genau denselben Longitudinalton giebt wie der meinige; man setze ferner die Scheiben in gleichen Abstand von einander und führe beide

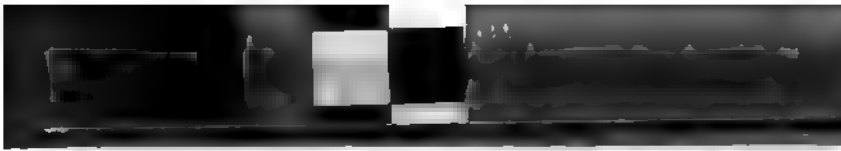
Versuche neben einander aus, so wird man erkennen, ob die erhaltenen Figuren dieselben sind oder nicht. Im letzteren Falle begreift man, dass derselbe Ton in Verbindung mit einer schwingenden Platte etwas Anderes liefert als ohne diese.

5. Eine dritte Methode, Lufträume in Bewegung zu setzen, habe ich in folgender Einrichtung kennen gelernt. Nebenstehende Figur zeigt in $abcd$ einen abgestumpften



Kegel von Weissblech, der an seiner schmalen Basis cd sich noch in einen Cylinder $efgh$ fortsetzt, so, dass in diesen eine Glasröhre R mit ihrem einen Ende eingekittet oder wenigstens mittelst eines Korks festgemacht werden kann. Dieser Blechkörper mit der Röhre bildet ein System, das wenn bei i das Glasstäbchen k angekittet und mit nassen Fingern gerieben wird, ins Tönen geräth, und ein Ton auftritt, dessen Höhe abhängt einmal von dem Blechkörper, sodann von der eingekitteten Röhre, und dann jedenfalls auch von dem Medium, welches den Raum der Röhre und des Blechkörpers ausfüllt, d. h. der Ton wird wesentlich modificirt, wenn man statt Luft sich als ausfüllenden Körper Wasser dächte.

Die Dimensionen meines Apparats setze ich hieher. Die Seite ab , also der Durchmesser der grossen Basis war 143 Millim. lang, desgleichen cd gleich 62^{mm} , ferner die Seite $ad = bc = 86^{\text{mm}}$; $ef = gh = 24^{\text{mm}}$, ebenso $eg = fh = 24^{\text{mm}}$. Der äussere Durchmesser der Röhre betrug bei einer Länge derselben von 158 Centim., $14^{\text{mm}},5$. Das Streichstäbchen



war bei i eingekittet oder vielmehr eingeschraubt, indem sein unteres Ende eine kleine Schraubenspindel trug, die in die Mutter i eingeschraubt werden konnte.

Streut man nun in die Röhre Korkfeilicht und streicht das Stäbchen, so wird man sofort gewahren, wie jenes Rippen-system zum Vorschein kommt, das Hr. Kundt erhielt als er mittelst eines longitudinal schwingenden Stabs das eine Ende der Luftsäule erschütterte, d. h. es werden sich Wellenlängen abgegränzt zeigen und außerdem jene kleinen linearen Abgränzungen, die Hr. Kundt in diesen Annalen Bd. 127, S. 497 beschrieben und deren Erklärungsweise bis jetzt noch nicht genügend gegeben werden konnte. Selbstverständlich hat man es hier mit viel tieferen Tönen zu thun, als wenn man die Luft durch einen longitudinal tönenden Glasstab in Erschütterung setzt. Die Wellen sind in Folge dessen viel länger, die Zahl der Riefen auf einer Welle viel größer. Man kann den ganzen Apparat in der Hand halten und mit Leichtigkeit ihn hier und da vorzeigen. Führt man in das andere Ende der Röhre einen verstellbaren Stempel ein, so läßt sich der Einfluß der Länge der Luftsäule auf die Bildung der Knotenlinien studiren; kurz es wird diese Methode sich nicht unfruchtbar erweisen bei der Verfolgung der hieher gehörenden und zum Theil noch zu lösenden Fragen.

Ohne Zweifel wird man das ganze System leicht so einrichten können, daß man statt Luft ein anderes Gas berücksichtigen kann: aber statt der Gase überhaupt wird man auch Flüssigkeiten einfüllen können. Ein Versuch, wobei Wasser eingefüllt und Sand in die Röhre gebracht worden war, lieferte zwar bis jetzt kein rechttes Resultat: aber man lasse ein kleines Luftbläschen eintreten und man wird an ihm eigenthümliche Bewegungen nach gewissen Stellen hin beobachten, falls man die Tonerregung in folgender Weise erzielt. Man schraube das kleine Streichstäbchen, um es vor einem Zerbrechen zu bewahren, ab, und streiche statt seiner energisch die Glasröhre mit einem nassen Lappen an. Sie wird vielleicht nicht sehr entschieden tönen, aber man

merkt sofort an dem Ton, daß es nicht ihr Longitudinalton, sondern der Ton des ganzen Systems ist; sobald er eintritt, wird man das Luftbläschen wandern sehen. Auch in dem Falle, wenn Luft im Systeme ist und man Korkfeilicht in der Röhre hat, kann man diese anstatt des Konus zunächst zum Tönen bringen, dadurch daß man durch energisches Streichen an ihr das ganze System in Bewegung setzt.

6. Den eigenthümlichen Blechkonus mit seinem Streichstäbchen kann man nun auch benutzen um eine Luftplatte in Erschütterungen zu setzen. Zu dem Ende nahm ich zwei große runde Elektrisirmaschinenscheiben und kittete in die obere, die in einem der Sache entsprechenden Abstand parallel zur unteren durch kleine Filzstückchen aufgesetzt war, den Blechkonus mit dem eben bezeichneten Kite fest. Sobald einige Zeit lang der Ton des Konus erhalten, und dann die obere Scheibe abgehoben wurde, zeigten sich die Curvensysteme im Korkfeilicht, natürlich ein concentrisches System, falls die Centren der Scheiben zusammenfielen. Als Sand auf die obere Platte aufgestreut wurde, bewegte sich dieser ebenfalls, zum Beweise, daß nicht allein die Luft erschüttert wurde. Es fragte sich daher: waren diese Systeme rein durch Longitudinalschwingungen der Luft erzeugt, oder hatten auch die Schwingungen der oberen Platte hierbei mitzusprechen, d. h. sind es rein die Kundt'schen Figuren oder die Faraday'schen oder etwa ein Mittelding? Ich kann gegenwärtig keine genügende Antwort hierauf geben, hoffe jedoch in Kurzem in der Lage zu seyn, über diesen Gegenstand Näheres mittheilen zu können.

7. Noch möchte ich erwähnen, daß man die unter Absatz 3 beschriebene Manier auch benutzen kann, um zwei Scheiben unter einander zum Tönen zu bringen und so gewissermaßen *Interferenzfiguren* zu erzeugen. Man spanne nämlich zwei Glasscheiben in paralleler Lage, wie es Hr. Vierth in seiner eben erwähnten Arbeit angiebt, in den Schraubstock, wie er zur Erzeugung der Chladni'schen Klangfiguren fast in Jedermanns Hand ist, versehe aber jede mit einem Streichstäbchen. Hat man vorher auf die unterste

Platte Korkfeilicht gebracht und kittet die Stübchen so auf, daß jede Scheibe z. B. den Ton giebt mit dem Eckenkreuz als Klangfigur, so kann man die eine um die andere um 45° drehen und dann beide anstreichen. Man wird dann sehen, wie hierbei die eine Bewegung des Feilichts modificirt wird, falls die andere Scheibe miltönt. Die Scheiben wird man leicht so herrichten können, daß sie genau gleiche Töne geben und wird durch Uebung es auch dahin zu bringen wissen, daß die beiden Töne möglichst gleich stark sind.

Marburg den 9. Februar 1870.

**IX. Beobachtungen an der Flamme eines Argand'schen Gasbrenners dessen Zugglas beseitigt ist;
von E. Reusch.**

Der Argand'sche Gasbrenner, an welchem die folgenden Beobachtungen gemacht sind, besteht aus einem Porcellanrohr, in dessen obere Ringfläche 32 Löcher im Kreis gebohrt sind. Der Brenner ist 50^{mm} hoch, hat 14^{mm} inneren, 24^{mm} äußeren Durchmesser und erhält das Gas durch ein seitliches Rohr, so daß der untere Theil des inneren Hohlcyllinders mit dem Daumen verschlossen werden kann. Das Zugglas ist nicht aufgesetzt.

1. Bei reichlichem Gaszufluß entsteht im Innern der Flamme in kleiner Höhe über dem Brenner ein eigenthümliches wandelbares und deßwegen schwer zu beschreibendes wulstförmiges Wirbelgebilde, das einige Aehnlichkeit hat mit den bekannten Ringen von Phosphorwasserstoffgas oder Tabakrauch. Ein Strom glühenden, in unvollständiger Verbrennung begriffenen Leuchtgases scheint sich in der inneren Wölbung der Flamme mit der von unten zuströmenden Luft spiralförmig zu verflechten. Der obere Theil des Wul-

stes ist dunkelroth und trüb, der untere viel heller. Unter Umständen scheint das Wirbelgebilde ganz fest zu stehen und zeigt dann die Spiralen in deutlichster Weise; bei vermindertem Gaszufluß vibriert aber das Gebilde in demselben Tempo, in welchem die Flamme flackert. Glühende Kohlentheile wirbeln blitzähnlich im Innern herum.

Durch Annäherung des Fingers an die untere Oeffnung wird das Gebilde gewöhnlich ungleichmäßig verzogen und zieht sich weiterhin in die innere Höhlung zurück, wo es verschwindet. Bei stetiger Reduction des Gaszuflusses verschwindet der Wirbel ebenfalls, indem er sich in den leuchtenden Obertheil der inneren Flamme verwandelt, der sich bei weiterer Gasreduction nach oben öffnet. Zwischen dem Geräusch der Flamme und dem jeweiligen Habitus des Wirbels scheint ein Zusammenhang zu bestehen.

2. Stellt man die Flamme mit Hülfe des Gashahns ziemlich nieder und verschließt dann die untere Oeffnung etliche Secunden mit dem Daumen, so erfolgt nach Wegziehen des Fingers eine kleine Detonation. Während des Verschlusses scheint sich durch Wirbel oder Diffusion ein explosives Gemenge von Gas und Luft zu bilden, das beim Aufsteigen verbrennt. Hat man die Oeffnung zu kurze Zeit verschlossen, so findet die kleine Detonation nicht statt.

3. Die Flamme werde nun höher gestellt, die untere Oeffnung wieder einige Zeit verschlossen und dann der Finger subtil zurückgezogen; gleich darauf findet eine namhafte Reduction der Leuchtkraft statt, und wenn man nun den Gaszufluß stetig reducirt, so sieht man im Dunkeln eigenthümliche subjective Farbenerscheinungen, indem sowohl über die Fläche der pulsirenden Flamme farbige Wellen hinlaufen, als auch die Flamme selber mit schönen Farbensäumen eingefasst erscheint. — Wird der Gaszufluß unter eine gewisse Gränze reducirt, so endigt die Erscheinung mit einer kleinen Detonation.

Die Bedeutung des Zugglases besteht zu einem guten Theile auch darin, daß die Flamme durch den aufsteigenden Strom in die Axe des Rohrs gleichsam hineingespant wird;

ohne das Zugglas findet unausbleiblich jenes, den Augen so verderbliche Flackern und Pulsiren statt. Die Ursache dieser Periodicität liegt aber wohl darin, daß die Bildung eines explosiven Gemenges von Gas und Luft, und dessen plötzliche Verbrennung, in einem durch die Form und Dimensionen des Brenners, sowie durch den Gasdruck bestimmten Tempo sich rasch folgen und daß jede elementare Detonation eine vorübergehende Rückwirkung auf den Gaszufluß ausübt. Das Tempo der Pulsationen der Flamme kann übrigens durch die Gegenwart einer Luftmasse von gegebener Schwingungszeit mitbedingt werden. An dem von mir in diesen Annalen 1866 Bd. 127, S. 168 besprochenen Bunsenbrenner zur Intonation großer Rohre habe ich sehr häufig bemerkt, daß der aus dem Rohr genommene Brenner mit demselben Tone, den das Rohr gab, zu summen fortfuhr.

Tübingen 1. März 1870.

X. *Ueber einen verbesserten elektrischen Lichtregulator; von G. Mos,*

Sekretär d. physikal. Vereins in Arnheim.

Jeder, der optische Experimente einem größeren Publicum zu zeigen hat, wird erfahren haben, daß dieselben am meisten nützen, wenn man sie durch Projection allen Anwesenden gleichzeitig zur Anschauung bringen kann. Ein guter Projectionsapparat, mit leicht und bequem zu regulirender starker Beleuchtung, dürfte daher für jedes physikalisches Cabinet ein fast unentbehrliches Erforderniß seyn.

Da die meisten physikalischen Vorträge wohl am Abend gehalten werden, und auch am Tage nur selten auf volles Sonnenlicht zu rechnen ist, so muß man meistens zu künstlichem Lichte seine Zuflucht nehmen. Unter diesem verdient das elektrische Licht, weil es das stärkste ist, den Vorzug, sobald man es mit Bequemlichkeit nur so zu reguliren ver-

mag, daß es *constant und ganz auf der nämlichen Stelle bleibt*.

Nach wiederholten ungenügenden Versuchen mit oft hochgepriesenen elektrischen Lichtregulatoren im physikalischen Verein hierselbst, legte ich selber endlich Hand ans Werk, und war so glücklich, nach verschiedenen Veränderungen und Verbesserungen einen Apparat herzustellen, der allen Anforderungen, entsprach. Da gewiß Mancher ebenfalls den Wunsch hat, einen sicher arbeitenden elektrischen Lichtregulator mit zweckmäßiger Laterne, um daran die Projectionsapparate zu befestigen, benutzen zu können, so hoffe ich, daß die Beschreibung meiner Vorrichtung von Nutzen seyn werde.

Man sieht den Apparat in Fig. 16 Taf. II abgebildet. Der $+$ Strom tritt von der Batterie mittelst einer schweren Klemmschraube unten in denselben ein, geht durch einen isolirten Leiter nach oben zum runden Stück 1 und von da durch einen leicht beweglichen Kupferstreifen z zur obersten Kohlenklemme.

Der $-$ Strom tritt ebenfalls unten in den Apparat, durchläuft die Drahtrolle a , geht zum isolirten Stück 2 und den dünnen Kupferblechstreifen y nach der unteren Kohlenklemme.

Auf diese Weise ist für eine sichere Leitung nach den beweglichen Kohlenspitzen gesorgt und zugleich einer oft störenden leitenden Verbindung mit den übrigen Theilen der Lampe vorgebeugt.

Die Kohlenelektroden selbst sind mittelst der isolirten Stäbe 3 und 4 sehr leicht auf und ab zu schieben. Der obere Stab wird durch eine Schnur getragen, welche über eine kleine Rolle nach unten läuft, dort, bei 5, den unteren Stab trägt, und endlich an einer Scheibe, von welcher b den äußeren Knopf vorstellt, befestigt ist.

Wird die Scheibe gedreht, so bewegen sich *beide* Kohlenspitzen auf- oder abwärts, je nach Richtung der Drehung, wodurch man das Licht beim Beginn des Experimentirens



das Licht auf die gewünschte Stelle, z. B. auf den Brennpunkt einer Linse, bringt.

An dem oberen Stabe befindet sich ein Gewicht *c*. Dieses treibt die beiden durch die Schnur verbundenen Kohlenspitzen stets gegeneinander, und zwar, veranlaßt durch die Einrichtung bei 5, die $+$ Spitze doppelt so schnell wie die $-$ Spitze.

Sobald aber die Kohlenspitzen einander berühren, beginnt ein *an* dem unteren Stabe und *in* der Drahtrolle hängender Eisenkern zu wirken, indem er in die Rolle gezogen wird und dadurch die Kohlenspitzen wieder trennt.

Durch die vereinte Wirkung des Gewichts und des Eisenkerns entsteht ein Gleichgewichtszustand, welcher die Kohlenspitzen in einem Abstand von einander hält, der willkürlich ist und sich durch die Masse des bei *c* aufgelegten Gewichtes, das dazu aus mehreren Scheiben gefertigt ist, beliebig ändern läßt.

So weit würde es, damit das Licht stets auf der nämlichen Stelle bleibe, nothwendig, daß von der $+$ Spitze doppelt so viel fortbrennte als von der $-$ Spitze. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß das wirkliche Verhältniß etwas anders ist und sich auch je nach der Kohlensorte ändern kann. Um also zum richtigen Maassstab in der gegenseitigen Annäherung der Spitzen zu gelangen, ist die Schnur bei den zwei, in der Abbildung wenig sichtbaren, auf der nämlichen Axe befestigten Scheibchen 7 durchschnitten. Das von unten kommende Ende ist an dem *einen*, und das nach oben gehende Ende an dem *anderen* Scheibchen befestigt, während der Durchmesser des letzteren durch eine sinnreiche Vorrichtung von ineinander greifenden kegelförmigen Stücken vergrößert oder verkleinert werden kann, womit natürlich ein rascherer oder langsamerer Gang der oberen Kohlenspitze verbunden ist.

Die in unserer physikalischen Gesellschaft angestellten Proben zeigten, daß die so angefertigte Lampe bei oberflächlich gleichartigen Kohlenspitzen ein solch stillstehendes Licht gab, daß dasselbe in einer halben Stunde kaum um

ein Millimeter seine Stelle änderte, so daß die unbedeutende Verrückung leicht durch eine kleine Drehung der Scheibe zu berichtigen war.

Man verlangte aber, daß der Apparat so vollkommen wie möglich wäre, und daß diese Endregulirung, welche durch die nie vollkommene Gleichartigkeit der Kohle nöthig wird, auferhalb der Laterne geschähe.

Darum wurde ein eiserner, den ganzen Regulator umfassender, Lampenkasten verfertigt, welcher auf einem zwischen Führungen beweglichen Bügel ruht. Die untere Stange des Bügels endigt in dem Fuß der Laterne, hat dort eine kleine Rolle und ruht mit derselben auf einem bogenförmigen Keil. Dieser Keil kann nun auferhalb der Laterne auf die einfachste Art unter den den Regulator tragenden Bügel gedreht werden, wodurch der ganze Regulator und somit auch das Licht sich hebt und senkt.

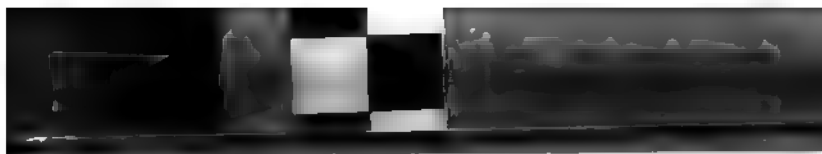
Diese Endregulirung, die einzige, bei welcher die führende Hand nöthig ist, ist so leicht und praktisch, daß sie sehr zu empfehlen ist. Durchaus nothwendig ist sie aber nicht, da sie auch durch eine Drehung des Knopfes der Scheibe *6* geschehen kann.

Die neben dem Regulator liegende Scheibe *d* wird bei *e* angehakt; sie dient zur Auffangung abspringender glühender Kohlentheilchen, während *f* die strahlende Wärme abhält.

Die Laterne ist oben und unten so durchbrochen, daß eine Luftströmung und somit eine Fortführung der störenden Hitze stattfinden kann, ohne daß der Lichtverschluß gestört wird.

An der Laterne sitzt natürlich eine Hülse, welche die Linsen zum Parallelstellen der Lichtstrahlen enthält, und an welcher auch auswärts alle Projections-Apparate zu befestigen sind. Der metallene Reflector ist so vorgerichtet, daß er in jede gewünschte Richtung gestellt werden kann.

Der ganze Regulator ist in der mechanischen und optischen Werkstatt des Hrn. B. Holsboer angefertigt, und so wenig kostbar, daß er sich für jedes physikalische Kabinet beschaffen läßt.



**XI. Ueber den Einfluss tönender Schwingungen
auf den Magnetismus des Eisens;
von Dr. E. Warburg.**

(Aus d. Monatsberichten d. Akad., December 1869.)

Matteucci¹⁾ und später Villari²⁾ haben die Veränderungen untersucht, welche das magnetische Moment eines Eisen- oder Stahlstabes erleidet, wenn derselbe durch eine Zugkraft verlängert wird. Die zahlreichen Versuche Villari's beweisen, daß der Magnetismus eines Eisendrahtes, der sich in einer Magnetisirungspirale befindet, wenn ein stabiler, durch Erschütterungen nicht mehr veränderlicher magnetischer Zustand des Drahtes eingetreten ist, durch Ausdehnungen und Zusammenziehungen des Drahtes in entgegengesetztem Sinne verändert wird.

Nach den herrschenden Ansichten über die Natur des Magnetismus ist es wahrscheinlich, daß die Aenderungen der Länge und des magnetischen Momentes sehr nahe gleichzeitig erfolgen. Ist dieses richtig, so müssen, wenn Ausdehnungen und Zusammenziehungen hinter einander in sehr kurzen Zeitintervallen vor sich gehen, die Aenderungen des Magnetismus in gleicher Weise eintreten.

Ein Eisenstab von 1890^{mm} Länge, welcher die longitudinalen Schwingungen des Grundtones vollführt, macht in der Secunde ungefähr 1300 ganze Schwingungen. Es geschieht folglich in den Knotenpunkten des Stabes in $\frac{1}{1300}$ Secunde der Uebergang von der größten Verdichtung zu der größten Verdünnung.

Ich habe nun in der That gefunden, daß, wenn nur das Eisen hinreichend weich ist, auch in diesem Falle, trotz der Kleinheit der Elongationen und trotz der Schnelligkeit der Schwingungen mit den periodischen Dichtigkeitswechseln

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. 58, p. 416, 1858.

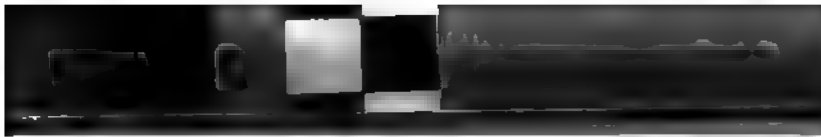
2) *Pogg. Ann. Rd.* 126, S. 87. *Monatsber. d. Berl. Akad.* 1865, S. 380.

sehr merkliche Oscillationen des magnetischen Momentes verbunden sind.

Eine Aenderung des Magnetismus wird am leichtesten durch die von ihr erzeugten Inductionsströme nachgewiesen. Wenn aber hinter einander gleiche und entgegengesetzte Aenderungen des Magnetismus stattfinden, so werden alternirende Inductionsströme erzeugt, welche mit gewöhnlichen Galvanometern nicht wahrgenommen werden können. Solche alternirende Ströme können indeß nach W. Weber durch das Elektrodynamometer nachgewiesen werden, welches gegen die Richtung der Ströme, die dasselbe durchfließen, indifferent ist. W. Weber ¹⁾ hat bereits das genannte, von ihm erfundene Instrument benutzt, um die alternirenden Inductionsströme nachzuweisen, welche durch die *periodischen Bewegungen* der freien Enden eines transversaltönenden magnetischen Stahlstabes in einer Inductionspirale erzeugt werden. Ich habe mich desselben Instrumentes bedient, um die Inductionsströme nachzuweisen, welche durch die *periodischen Aenderungen* des magnetischen Momentes im Knotenpunkte eines longitudinal tönenden, von einer Magnetisirungspirale umgebenen Eisendrahtes in einer Inductionspirale erzeugt werden.

Ein 1890^{cm} langer Eisendraht von der käuflichen Sorte ward in der Mitte fest eingeklemmt, so daß derselbe, mit einem harzigen Lederlappen angerieben, den longitudinalen Grundton von etwa 1300 Schwingungen in der Secunde erklingen ließ, bei welchem sich in der Mitte ein Knoten bildet. Die eine Hälfte des Drahtes war fast ganz von einer Magnetisirungspirale umgeben, auf der andern Hälfte befand sich am Knoten eine kurze Inductionspirale aus feinem Kupferdraht, während der Rest dieser Hälfte frei blieb, um das Anreiben des Drahtes zu gestatten. Die kurze Inductionspirale ward in den Schließungskreis eines Spiegel-dynamometers eingeschaltet, und die Bewegungen des Spiegels mittelst Scale und Fernrohr beobachtet. Der magnetisirende Strom ward durch zwei Bunsen'sche Elemente gelie-

1) Elektrodynam. Maasbestimm. I, §. 16.



fert. Als der Stab anhaltend kräftig angerieben ward, erhielt man am Dynamometer einen Ausschlag von 30 bis 50 Scalentheilen. Wenn die Inductionspirale auf das freie Ende des Drahtes geschoben ward, welches auf Seiten der Magnetisirungspirale lag und von dieser noch frei gelassen ward, so erhielt man gar keinen Ausschlag am Dynamometer. Es ist daraus zu schliessen, daß die Inductionströme in dem ersten Fall nicht durch das Hin- und Hergleiten der magnetischen Eisenheilchen erzeugt wurden, welches Hin- und Hergleiten an der Mitte, nämlich am Knoten, in geringster Stärke, an den freien Enden, den Bäuchen, hingegen in größter Stärke stattfindet, sondern durch Aenderungen des Magnetismus durch die abwechselnden Verdichtungen und Verdünnungen, welche an den Knoten am größten, in den freien Enden hingegen Null sind.

Als das Dynamometer durch ein Galvanometer ersetzt ward, zeigte die Nadel des letzteren beim Tönen des Drahtes keinen Ausschlag, sondern nur unregelmäßige Bewegungen. Diese rührten von den mit dem Anreiben unvermeidlich verbundenen Schwankungen des magnetischen Eisendrahtes her; denn jene Wirkungen fanden in gleicher Weise statt, wenn solche Schwankungen des Drahtes ohne Ton hervorgebracht wurden. Es ist daraus zu schliessen, daß die Wirkung auf das Dynamometer abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Inductionströmen von gleicher Stärke zuzuschreiben ist, welche abwechselnd entgegengesetzte, gleiche Aenderungen des Magnetismus anzeigen.

Von andern käuflichen Eisendrähten ähnlicher Dimensionen, wie die des bisher benutzten Drahtes, zeigten zwei beim Tönen die beschriebenen Erscheinungen gar nicht; einer dieselben äußerst schwach. Diese Eisendrähte wurden nun in der Mitte, wo sich beim Grundton ein Knoten bildet, ausgeglüht und der Versuch wiederholt. Es zeigten jetzt alle drei Eisendrähte die in Rede stehenden Erscheinungen und zwar zwei dieselben so stark, daß ein Ausschlag von 2 bis 300 Scalentheilen am Dynamometer erhalten ward; der zu den ersten Versuchen benutzte Eisendraht gab, in Knoten

ebenfalls ausgeglüht, bei anhaltendem kräftigem Anreiben einen Ausschlag von 5 bis 600 Scalentheilen. Ein Stahldraht hingegen zeigte auch nach starkem Ausglühen die erwähnten Erscheinungen nicht. Entsprechend diesen Resultaten giebt schon Matteucci an, daß das magnetische Moment weicher Eisendrähte durch das Ziehen stärker verändert wird, als das der harten.

Zur Beurtheilung der Stärke des erhaltenen Effects diene die Angabe, daß beispielsweise in einem Versuch beim Oeffnen der Magnetisirungsspirale, also durch das Verschwinden beinahe des ganzen Magnetismus des Eisens, in der Inductionsspirale ein Strom inducirt ward, der nur einen Ausschlag von drei Scalentheilen am Dynamometer hervorbrachte, während die Wirkung der durch anhaltendes Tönen in der Inductionsspirale erhaltenen Ströme sich so weit im Dynamometer summirte, daß die Bifilarrolle um einen 460 Scalentheilen entsprechenden Bogen ausschlug.

Eine Verstärkung des Magnetismus der weichen Drähte, sey es durch Vermehrung der stromerzeugenden Elemente, sey es durch Anwendung mehrerer Magnetisirungsspiralen, gab durchaus keine entsprechende Verstärkung der magnetischen Oscillationen beim Tönen. Entsprechend hatte in Villari's Versuchen eine Verstärkung des magnetisirenden Stromes nicht immer und nur bei gewissen Dimensionen der Drähte eine stärkere Aenderung des magnetischen Momentes durch das Ziehen zur Folge.

Als anstatt zweier Elemente nur eins angewandt wurde, erhielt man schwächere Wirkungen; aber selbst als der magnetisirende Strom geöffnet ward, genügte der remanente Magnetismus des weichen Drahtes, um, wenn der Stab zum Tönen gebracht wurde, einen Ausschlag von 50 bis 60 Scalentheilen am Dynamometer hervorzubringen.

Bedeutend schwächere Oscillationen des magnetischen Momentes wurden in einem Knoten des ersten Obertones des Stabes von 2500 Schwingungen pro Secunde vom Dynamometer angezeigt.

XII. Resultate einer Arbeit über das Absorptionsspectrum des Joddampfs; von Robert Thalén.

[Die ausführliche Abhandlung ist in den *Kongl. Svenska Vetensk. Acad. Handl.* f. 1869 erschienen. Da wir außer Stande sind, dieselbe, hauptsächlich der Kupfertafeln wegen, deren sie drei in großem Format enthält, vollständig aufzunehmen, so begnügen wir uns mit dem Auszug, den der Hr. Verf. seiner Arbeit in französischer Sprache vorangeschickt hat. P.]

Durch meine Untersuchungen über die Absorption des Joddampfs bin ich zu folgenden Resultaten gelangt ¹⁾.

1. Die dunklen Streifen im Absorptionsspectrum des Jod dehnen sich nicht auf die ganze Länge des sichtbaren Spectrums aus, sondern nur auf die zwischen den grünen und rothen Theilen gelegene Hälfte.

2. Wenn die Absorption auf ihr Maximum gelangt ist, d. h. wenn der absorbirte Theil des Spectrums fast nur einen einzigen continuirlichen Streifen bildet, hält sich noch der violette Theil ohne die geringste Veränderung; von diesem rührt die dem Joddampf eigene violette Farbe her.

3. Die successiven Streifen bilden nicht eine einzige Reihe, sondern mehrere, mit einander untermengte, was sich sehr genau an den periodischen Veränderungen, welche die Intensität der Streifen darbietet, erkennen läßt.

4. Die zu einer gegebenen Reihe gehörigen Streifen sind nicht *aequidistant*, sondern ihre gegenseitigen Abstände wachsen fortwährend mit den Wellenlängen, obgleich dieselben nicht proportional.

1) Zu diesen Untersuchungen dienten immer sechs Flintglasprismen von 60°. Das angewandte Spectroskop ist übrigens dasjenige, welches ich benutzt habe, sowohl beim Zeichnen des violetten Theils zwischen G und H des Sonnenspectrums (*On the Fraunhofer-lines, together with a diagram of the violet part of the solar spectrum, by A. J. Ångström and R. Thalén; — K. Vet. Acad. Handl. 1865*) als auch bei Bestimmung der Wellenlängen der Metall-Linien (*Mém. sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques, par R. Thalén; Nova Acta Soc. sc. Ups. Vol. VI, 1868*).

5. Jeder Streif lässt sich *aufösen in mehre sehr feine Striche*, welche unter sich mehr oder weniger regelmässige Gruppen bilden.

XIII. *Physikalische Notizen;* *von J. Müller.*

I.

Im 136. Bande dieser Annalen habe ich eine Methode beschrieben, mittelst des Vibrationschronoskops *die Zeit zu bestimmen, welche vergeht zwischen der Entstehung eines Lichtblitzes und einer in Folge der Wahrnehmung desselben mit der Hand ausgeführten Bewegung.* Für einen jungen Mann, den ich mit *M* bezeichnen will, hatte ich damals dieses Zeitintervall zu 0,145 Secunden bestimmt.

Vor Kurzem habe ich diese Versuche mit zweien meiner Zuhörer wiederholt. Die Anzahl der Stimmgabelschwingungen, welche zwischen den beiden Marken liegen, ergeben die einzelnen Versuche für Stud. G. folgende Werthe

11,7	11,5
11,1	11,5
11,0	12,0
11,5	13,0
11,6	12,5
13,0	11,6
Summa 68,9	Summa 72,1

im Mittel also 11,75 Stimmgabelschwingungen. Für Hrn. Stud. K. dagegen ergab sich

11,1	9,5
10,5	10,5
10,5	10,6
10,7	10,1
11,7	11,7
Summa 54,5	Summa 52,4.

Im Mittel also 10,69 Stimmabelschwingungen. Für G. betrug also das fragliche Zeitintervall 0,183 Secunden, für K. dagegen 0,165 Secunden, während es bei M 0,145 Secunden betragen hatte.

II.

Während der letzten Frostperiode liefs ich durch einen meiner Zuhörer Versuche zur Bestimmung des *Reibungscoëfficienten von Eisen auf Eis* anstellen. Der junge Mann hielt auf seinen Schlittschuhen (neuerer Construction mit glatter Bahn) stehend eine *Federwaage* in den Händen; an derselben war eine starke Schnur befestigt, mittelst welcher ihn ein zweiter Schlittschuhläufer auf dem Eise fortzog. Beim Beginn der Bewegung zeigte die Federwaage eine Zugkraft von 10 bis 12 Pfund, während des Laufes aber schwankt sie nur zwischen 2 und 4 Pfund. Da der junge Mann 125 Pfund wog, so beträgt demnach der fragliche Reibungscoëfficient beim Beginn der Bewegung 8 bis 9 Proc. der Last, während der Bewegung aber nur 1,6 bis 3,2 Proc.

Freiburg im Januar 1870.

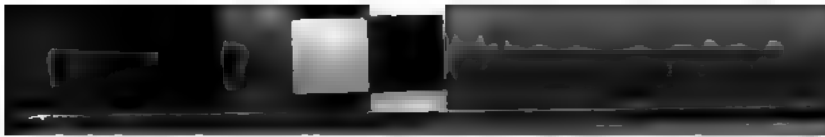
XIV. *Ueber die Minimalablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen;* von Dr. R. Most.

Der Anschaulichkeit wegen möchte sich folgender Beweis für die Minimalablenkung des Lichtstrahls im Prisma oder allgemeiner bei symmetrisch aufgestellten Prismen empfehlen, zumal manche analytischen Beweise nicht streng oder nicht einfach genug erscheinen ¹⁾. — Das Maximum oder Minimum ist daran zu erkennen, daß es den Zwischenzustand zwischen zwei nahliegenden gleichen Zuständen bildet; so

1) Pogg. Ann. Bd. 181, S. 473.

liegt das Minimum der Höhe im Thalgrunde zwischen zwei gleichen Höhen der seitwärts aufsteigenden Wände, das Maximum der Höhe in der Bergkuppe zwischen zwei gleichen Höhen des Bergabhangs. Um nun zu erkennen, daß der symmetrische Strahl $ABCD$ (Fig. 12 Taf. II) diesen Anforderungen des Zwischenzustandes zwischen zwei gleichen Ablenkungen $A_1BC_1D_1$ und $A_2BC_2D_2$ entspricht, achte man darauf, daß offenbar jeder Strahl, wie z. B. $A_1BC_1D_1$, parallel mit sich, etwa nach B_1 , verschoben werden kann, ohne daß die Ablenkung verändert wird; nun denke man sich die beiden mit Indices bezeichneten Strahlen so weit parallel verschoben, daß sie durch die Mitte E von BC (Fig. 13 Taf. II) gehen, so erkennt man aus der vollständigen Symmetrie, daß die Ablenkung im Strahle $A_1B_1C_1D_1$ dieselbe ist wie im Strahle $A_2B_2C_2D_2$, daß also der Strahl $ABCD$ einen Zwischenzustand bildet, also ein Maximum oder Minimum der Ablenkung darstellt. Um sich nun davon zu überzeugen, daß ein Minimum vorliegt, braucht man nur zu wissen, daß die Ablenkung desto stärker wird, je weiter sich der einfallende Strahl von dem Einfallslot entfernt: man vergleiche den Strahl $ABCD$ (Fig. 14 Taf. II) mit einem Strahle $A_1B_1C_1D_1$, für welchen EB_1 ebenso weit wie EB von der Richtung des Einfallslotes EF absteht; dann ist bei B und B_1 die Ablenkung dieselbe; da dann aber EC_1 weiter als EC von der Richtung des Einfallslotes EG absteht, so ist die Ablenkung bei C_1 stärker als bei C , also stellt $ABCD$ ein Minimum der Ablenkung dar.

Geht man nun zu symmetrisch aufgestellten Prismen über, so hat man nur nöthig, aus der Fig. 12 Taf. II noch das Gesetz zu entnehmen, daß Strahlen, welche im Prisma gleiche Winkel mit der Mittellinie bilden, d. h. mit der Linie, welche den Winkel des Prisma halbt, gleiche Ablenkung haben, daß aber Strahlen, welche größere Winkel mit ihr bilden, eine kleinere Ablenkung erleiden; das Erste folgt aus der parallelen Verschiebung, das Zweite daraus, daß offenbar kein weiteres Minimum vorhanden ist, daß also mit der Entfernung vom Minimum der Ablenkung ein



Wachsen derselben stattfinden muß. Der Einfachheit wegen denke man sich (Fig. 15 Taf. II) fünf Prismen mit den Spitzen zusammenglegt, so daß die brechenden Flächen zu beiden Seiten gleiche Neigungen mit der Axe AB der Symmetrie haben; dann folgt zunächst aus der parallelen Verschiebung wie oben bei einem Prisma, daß der symmetrische Strahl CD ein Maximum oder Minimum darstellt. Um nun zu zeigen, daß ein Minimum vorliegt, lege man durch B einen zweiten Strahl EF , der auf der rechten Seite BF dieselbe Ablenkung hat wie BD , so muß BF nach der Spitze A hin liegen, denn läge BF auf der andern Seite von BD , so müßte nach den bei BE sogleich in Anwendung kommenden Gründen nothwendigerweise BF eine stärkere Ablenkung als BD haben. Da nun BF von BD aus nach A hin liegt, so muß BE in Bezug auf BC von A abgewendet liegen; die Theile des Strahles BE müssen also in den verschiedenen Prismen mit den Mittellinien derselben kleinere Winkel bilden als die entsprechenden Theile des Strahles BC , folglich muß die Ablenkung in BE größer seyn als in BC , d. h. in CD findet die Minimalablenkung statt.

XV. Ueber den chemischen Zusammensatz einer Bactrischen Münze.

Hr. Walter Flight hat kürzlich der Numismatischen Gesellschaft in London eine interessante Mittheilung gemacht über eine vom General Cunningham erhaltene bactrische Münze aus dem zweiten Jahrhundert vor Christus. Dieselbe wiegt 5,266 Grm. hat eine etwas elliptische Gestalt, deren größerer Durchmesser 15 Millim. beträgt, und ist in der Mitte dicker als am Umfang. Sie ist stark angefressen und stellenweis mit einem grünen Ueberzug bekleidet. Auf der einen Seite erkennt man einen Kopf und auf der anderen

einen sehr eleganten Dreifuß mit dem Namen *EYΘYAH* (*MOΣ*).

Eine Probe davon, im Laboratorium des Britischen Museums untersucht, ergab folgende Bestandtheile

Kupfer	77,585
Nickel	20,038
Kobalt	0,544
Eisen	1,048
Zinn	0,038
Silber	Spur
Schwefel	0,090
	<hr/> 99,343.

Die bactrische Münze hat demnach fast die Zusammensetzung der belgischen Fünf- und Zehncentimenstücke, die gesetzlich 75 Kupfer und 25 Nickel enthalten sollen, und nach einer früheren Analyse des Hrn. P. Dewilde ¹⁾ wirklich 74,4 Kupfer und 25,55 Nickel enthalten.

Später erhielt Hr. F. noch zwei andere bactrische Münzen, die eine aus der Zeit des Euthydemos und die andere aus der des Agathokles, die sich ähnlich zusammengesetzt erwiesen, aber kein Silber enthielten.

Hr. Fl. glaubt, daß diese Münzen aus einem Kupfer, Nickel und Eisen enthaltenden Schwefelkies bereitet worden seyen, nach einem ähnlichen Proceß wie der zu Kleva in Schweden angewandte.

XVI. *Die schwachen Funken betreffend;* *von P. Riefs.*

Als ich die Darstellung dieser merkwürdigen Funken angab, die man als die Keime der bis dahin allein bekannten starken elektrischen Funken betrachten kann, habe ich nur den wesentlichen Theil des dazu benutzten Apparats, die

1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris* 1862.

beiden Leydener Flaschen, genau beschrieben, die Einrichtung aber der Holtz'schen Maschine nicht näher bezeichnet (Annalen Bd. 137, S. 452). Ich hatte die Funken an einer Maschine ältester Construction entdeckt, und sie an drei Maschinen verschiedener neuer Einrichtung gesehen, die in Verkaufslökalen ausgestellt waren. Die Leichtigkeit, mit der die Funken erhalten werden, ist indess nicht unabhängig von der benutzten Maschine.

Die neueste Elektrophormaschine, die ich vor Kurzem beschrieben habe (Akad. Monatsber. 1870, S. 3) giebt die Erscheinung viel leichter als es bis dahin vorgekommen ist, und liefert lange Reihen schwacher Funken ohne besondere Vorsicht beim Drehen der Scheibe. Diese Maschine benutzt nur die auf beiden Flächen der gedrehten Scheibe befindlichen Elektricitäten, ist also weit weniger ergiebig, als die alte Maschine, und dies ist der gewünschten Erscheinung günstig. Den Flaschen muß Elektricität in kleinen Portionen zugeführt werden, damit nicht der Punkt überschritten werde, an welchem sie sich mit schwachen Funken entladen. Das kann aber auch an der alten bekannten Maschine erreicht werden, deren zwei Papierkuchen dicht an den Ausschnitten der ruhenden Scheibe befestigt sind, welchen zwei mit den Elektroden verbundene Metallkämme gegenüberstehen. Man hat nur, von diesen Kämmen um einen Quadranten entfernt, zwei Metallkämme (überzählige Conductoren) diametral vor der gedrehten Scheibe anzubringen, die Elektroden zu schließen und die Flaschen an den überzähligen Conductoren zu laden.

Dies ist auf die leichteste Weise auszuführen. Man verschiebe die ruhende Scheibe so weit, daß die Papierkuchen den hinzugesetzten Kämmen gegenüberstehen, verbinde diese Kämmen durch einen Metalldraht mit einander und lade die Flaschen an den Elektroden der Maschine, die durch die Verschiebung der ruhenden Scheibe überzählige Conductoren geworden sind. Als ich bei dieser Einrichtung, mit 8,8 Linien breiten Kugeln an den Enden der Conductoren, dem negativen Conductor die größte Länge gegeben und

die nöthige Entfernung der beiden Kugeln gefunden hatte (20½ Linien), erhielt ich in 10 Minuten etwa 1500 schwache Funken, ehe ein starker Funke erschien. — Nach längerer Thätigkeit der Maschine, wobei lange starke Funken gewonnen wurden, kam es vor, daß die schwachen Funken ausblieben, ohne daß eine andere Lichterscheinung dafür eintrat. Es rührte dies daher, daß die Elektricität der ruhenden Scheibe, die auf die überzähligen Conductoren mit entgegengesetzter Art erregend wirkt, wie die Elektricität der gedrehten Scheibe, stärker geworden war als gewöhnlich. Die beiden Kuchen wurden durch gleichzeitige Berührung mit einer Lahnsehnur entladen, einem derselben die entgegengesetzte Elektricität von der gegeben, die er besessen hatte, und die Maschine wieder in Thätigkeit gesetzt. Nach kurzer Zeit des Drehens erschienen die schwachen Funken wie früher, nachdem dem jetzt negativen Conductor die größte Länge gegeben war.

XVII. Ungewöhnlicher Schneefall.

Hr. Ch. Naudin berichtet in den *Compt. rend. T. LXX, p. 214* über einen ungewöhnlichen Schneefall, welcher sich im Januar dieses Jahrs unter 42° 32' N. Br. zu Collioure, im *Dép. Pyrénées-Orientales*, an der Küste des Mittelländischen Meeres ereignete.

Nach einer langen Reihe schöner Tage, während welcher das tägliche Temperaturmaximum zwischen 11 und 17° C. schwankte, ward es allmählich kälter. Am 17 Jan. betrug das Maximum noch 14°,5, am 18. sank es auf 8°,2, am 19. auf 6° und den 20. auf 4°,5, am anderen Morgen um 7 Uhr betrug das Minimum Null. Dabei war die Luft sehr ruhig und der Himmel bedeckt.

Am 21. Januar gegen 5 Uhr Morgens, als die Temperatur der Luft — 0°,8 C., begann der Schnee, er fiel in feinen

und dichten Flocken, getrieben von einem etwas lebhaften Nordwind, der sie in allen Richtungen herumwirbeln liefs. So hielt er an, ohne eine Minute Unterbrechung, den ganzen 21., die ganze Nacht vom 21. auf den 22., dann den ganzen 22., um erst am 23. zwischen 1 und 5 Uhr Morgens aufzuhören, dauerte also ohne auszusetzen oder nachzulassen wenigstens vier und vierzig Stunden. Während dieser ganzen Zeit stand das Thermometer fast auf Null, nur einige Zehntelgrade darüber oder darunter. Am 23. heiterte der Himmel sich wieder auf, der Wind drehte sich von N. nach NW, und die Temperatur stieg ein wenig; um 7 Uhr Morgens stand das Thermometer auf $+1^{\circ}$ C., Mittags auf 4° und 5 Uhr Abends auf 0° , um gegen 8 Uhr auf $2^{\circ},2$ zu steigen, Schwankungen, die den geringeren oder gröfseren Bedeckungen des Himmels entsprachen.

Die Menge des während dieser 44 Stunden gefallenen Schnees überstieg Alles, dessen sich Leute von mittleren Alters erinnerten; nur einige Greise sagten, dafs sich im J. 1804 oder 1805 ein ähnlicher Schneefall zugetragen habe. Begreiflich mufste in einem so hügeligen Lande wie dieser Theil von Roussillon die Höhe des gefallenen Schnees sehr ungleich seyn. In der Nähe meines Hauses, im Garten, dicht an der Landstrafse, erreichte sie 0,94 bis 0,6 Meter. In einem tiefer gelegenen Theil des Gartens, der von der 2 Meter hohen Umfassungsmauer begränzt wird, mochte die Schneedecke, aus der Ferne beurtheilt, denn man konnte nicht weit in sie eindringen, nicht unter 1,5 Meter betragen. Im Grunde der Thale von Collioure und in der Stadt selbst hatte sie an verschiedenen Punkten eine Dicke von 1,5 bis 2 Meter. Ohne Ueberschreibung läfst sich die mittlere Höhe des auf das ganze Land gefallenen Schnees auf 0,8 Meter veranschlagen. Der Schaden der durch diesen Schneefall an den Oelbäumen, an den Orangen- und Citronenbäumen angerichtet wurde, ist sehr beträchtlich. Merkwürdigerweise haben aber die Palmen wenig dadurch gelitten.

XVIII. Complicirte Pendelschwingungen; aus einem Briefe des Hrn. Prof. Emsmann.

Stettin 8. Dec. 1869.

— Aus dem mir vorgestern zugegangenen 22. Jahrgange der *Fortschritte der Physik* ersah ich, daß am 1. Nov. 1867 Hr. Dr. Dumas in der physikal. Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag gehalten hat: Ueber die Bewegung von Pendeln mit beweglichen unter sich fest verbundenen Aufhängepunkten. Diese Phänomene haben mich auch beschäftigt, da ich durch Zufall, als ich in der Classe an einem beweglichen Gasarme ein Fadenpendel aufgehängt hatte und beide gleichzeitig nach entgegengesetzter Seite schwingen ließ, Interferenzen beobachtete. Ich habe an dem Gestell der Fallmaschine ganz oben auf der Platte, welche das Rad trägt, einen Träger für das Pendel anbringen lassen, welcher mittelst des bekannten oben aufgesetzten Hammers die Pendelschläge hörbar macht. Am unteren Ende der Pendelstange ist ein Haken eingeschraubt und daran hängt an ganz dünnem Drahte eine Bleikugel, die über 1 Pfund wiegt. Lasse ich beide Pendel nach entgegengesetzten Richtungen schwingen, so macht das Schlagwerk auf dem Ohre den interferirenden Gang bemerkbar. Ob. Hr. Dr. Dumas, den ich nicht kenne, auch diese Einrichtung getroffen habe, weiß ich nicht; ich erlaube mir dieselbe zu erwähnen, weil dadurch der Versuch besonders zu Vorlesungen geeignet wird. Die Theorie dieser Bewegungen ist mit ungemeinen Schwierigkeiten verbunden, da man große Schwingungen braucht. —

1870. A N N A L E N .Vo. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

I. *Ueber das Holtz'sche Rotationsphänomen;*
von J. C. Poggendorff.

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. November 1869.)

Im J. 1867 veröffentlichte ich ein Paar kurzer Notizen, in welchen ich ein vereinfachtes Verfahren zur Hervorbringung eines wenige Monate früher von Hrn. Holtz entdeckten elektrischen Rotationsphänomens beschrieb. Ich bediente mich dabei einer seiner Elektrisirmaschinen erster Art, aus welcher ich die ruhende Scheibe entfernt hatte. Seitdem habe ich mir einen eigends auf das Studium dieses Phänomens eingerichteten Apparat anfertigen lassen, um dasselbe, was bisher noch nicht geschehen ist, in seinen einzelnen Phasen eingehender zu untersuchen. Es schien mir dies keine überflüssige Arbeit zu seyn, denn wenn auch dieses Phänomen lediglich durch die bekannten elektrischen Attraktionen und Repulsionen hervorgerufen wird, so weicht es doch durch die Art und Weise, wie bei ihm diese Anziehungen und Abstosungen zur Wirksamkeit gelangen, wesentlich von allen bisher dargestellten elektrischen Rotationen ab, und dabei sind die Vorgänge nicht nur ungemein mannigfaltig, sondern auch zum Theil so verwickelt und räthselhaft, daß ich offen bekennen muß, selbst nach einer zweijährigen Beschäftigung mit demselben nicht im Stande zu seyn, über jeden einzelnen Punkt genügende Rechenschaft zu geben.

Der erwähnte Apparat hat die GröÙe einer gewöhnlichen Holtz'schen Elektrisirmaschine. Er ist darauf berechnet, eine Scheibe von Glas oder Ebonit (Kamm-Masse) mit

Leichtigkeit in einer Verticalebene rotiren zu lassen. Die horizontale Axe derselben ruht mittelst Stahlzapfen von 1,5 Lin. Dicke auf V-förmigen Pfannen aus Rothguss. Das Gestell, welches diese Pfannen trägt, ist auf beiden Seiten mit einem Kreuz aus Ebonitstäben versehen, die an den Enden konisch durchbohrt sind, um metallene Spitzenkämme aufzunehmen. Es können demnach vier derartige Kämme gegen jede Seite der Scheibe gerichtet werden, zwei an den verticalen Armen der Kreuze, und zwei an den horizontalen. An ihren Stielen haben diese Kämme Einbohrungen und Schrauben, um die Drähte aufzunehmen und zu befestigen, welche sie entweder unter sich oder mit der Elektrisirmaschine verbinden sollen.

Außerdem ist dem Apparat ein verticaler, verschiebbarer Rahmen beigegeben, um mittelst desselben Platten verschiedener Art neben der Scheibe aufstellen zu können, entweder auf der einen oder auf der andern oder auch auf beiden Seiten, und zwar in verschiedenen Abständen. Der Rahmen ist dazu mit Nuthen versehen, in welche die Platten eingeschoben werden können.

Die zur Rotation bestimmten Scheiben, möglichst gut aequilibrirt, hielten 15 Zoll im Durchmesser. Glasscheiben wurden von verschiedener Dicke angewandt, geölrnigt und ungeölrnigt belegt und nicht belegt. Vom Ebonit wurde nur *eine* Scheibe benutzt, da es sich in jeder Beziehung wie Glas verhielt.

Ohne Zweifel würde der Apparat bedeutend an Beweglichkeit gewonnen haben, wenn ich die Scheibe an einer verticalen Axe auf Spitzen hätte rotiren lassen, wobei auch ihre Aequilibrirung weniger nothwendig gewesen wäre. Allein ich würde den Vortheil verloren haben, beide Seiten der Scheibe mit gleicher Leichtigkeit untersuchen zu können, und darum wählte ich die senkrechte Stellung. Ueberdies ist die Kraft, welche hier in Betracht kommt, groß genug, um die Scheibe in sehr lebhaft Rotation zu versetzen, selbst wenn die Zapfen ihrer horizontalen Axe 3,5 Lin. dick sind und in runden Pfannen laufen.



Die zahlreichen Elemente des beschriebenen Apparats gestatten begreiflich eine noch ungleich größere Zahl von Combinationen, und lassen somit alle Umstände erforschen, unter welchen eine Rotation erfolgt oder nicht, unter welchen sie nur in einer bestimmten Richtung stattfindet und in der entgegengesetzten ausbleibt, unter welchen sie eines anfänglichen Impulses bedarf oder trotz der Reibung an der Axe freiwillig beginnt ¹⁾.

Nur die genaue Kenntniss aller dieser Particularitäten kann der Hoffnung Raum geben, daß es dereinst gelingen werde, von dem interessanten Bewegungsphänomen eine vollständige Theorie aufzustellen, zu welcher ich für jetzt nur Material zu liefern vermag.

L

Die einfachste Gebrauchsweise des Apparats besteht darin, daß man der Scheibe auf der einen Seite zwei Spitzenkämme diametral bis auf ein Paar Linien nahestellt, und ihr mittelst dieser Kämme Elektricität zuführt, am Besten aus einer Holtz'schen Maschine. Ertheilt man dann der Scheibe einen kleinen Impuls, entweder in der einen oder andern Richtung, so fährt sie fort in dieser Richtung zu rotiren, und steigert ihre Geschwindigkeit in kurzer Zeit bis zu dem Grade, daß sie 80 bis 100 Umgänge in der Minute macht, unter günstigen Umständen (bei Trockenheit der Luft, Reinheit der Scheibe, usw.) wohl noch mehr.

Ich beobachtete dies sowohl an einer gefirnissten Scheibe von dünnem Fensterglase, die mit ihrer Axe $2\frac{1}{2}$ Pfd. wog und für gewöhnlich angewandt wurde, als auch an einer ungefirnissten dicken Scheibe Spiegelglas, deren Gewicht mit dem der Axe $4\frac{1}{2}$ Pfd. betrug.

1) In dem ideellen Fall, daß an der Axe keine Reibung stattfinde und die Mittellinie derselben genau durch den Schwerpunkt der Scheibe ginge, würde die Rotation begreiflich allemal eine freiwillige werden, wenn die Elektricität entweder nur in einer Richtung wirkte, oder in der einen stärker als in der andern.

Von diesem ideellen Fall kann hier natürlich nicht die Rede seyn.

Die beiden Kämme brauchen übrigens nicht nothwendig eine diametrale Stellung zu haben. Es genügt schon ein quadrantaler Abstand, nur ist dann die Rotationsgeschwindigkeit geringer.

Statt zwei Kämme kann man auch deren vier an einer Seite der Scheibe anbringen, zwei am verticalen, und zwei am horizontalen Stabe des Kreuzes. Sie müssen jedoch so unter sich und mit der Maschine verbunden werden, daß die an einem und demselben Stabe befestigten gleiche Elektrizität ausströmen, sie also, im Kreise herum gezählt, abwechselnd positiv und negativ sind. Dann erhält man, nach einem Impuls, eine Rotation in beiden Richtungen, deren Geschwindigkeit wo nicht gröfser, doch wenigstens eben so groß ist, als die bereits genannte. Hat man aber die Verbindung so gemacht, daß auf zwei positive Kämme zwei negative folgen, so ist die Wirkung der Elektrizität, wenn auch nicht ganz Null, doch jedenfalls sehr schwach ¹⁾.

In welcher Weise hier die Rotation zu Stande kommt,

- 1) Um mit voller Sicherheit zu entscheiden, ob in einem gegebenen Falle die auf die Scheibe strömende Elektrizität keine Wirkung habe oder nur eine schwache, müßte man der Scheibe zwei Mal einen ganz gleichen Impuls ertheilen, erst während der Wirkung der Elektrizität, und dann nach Aufhebung derselben. Beobachtete man nun die Zeiten, innerhalb deren die Scheibe in beiden Fällen vermöge der Reibung auf der Axe und des Widerstandes der Luft zur Ruhe gelangte, so würde die Gleichheit oder Ungleichheit derselben die Frage entscheiden. Allein zur Hervorbringung zweier völlig gleichen Impulse wäre ein besonderer Apparat erforderlich.

In Ermangelung eines solchen könnte man freilich auch dadurch zum Ziele gelangen, daß man der Scheibe in den bezeichneten Fällen zwei ungefähr gleiche Impulse ertheilte, und die Momente abwartete, wo sie eine gleiche Anzahl von Rotationen innerhalb einer gewissen Zeit hervorbrächten. Von diesen Momenten an müßte man dann die Zeiten beobachten, die in beiden Fällen bis zur völligen Ruhe verstrichen.

Dieses Verfahren ist aber auch umständlich und schwerlich von einer Person, welche zugleich die Elektrisirmaschine gleichmäßig umdrehen soll, mit Genauigkeit ausführbar. Ich habe mich daher auf eine bloße Schätzung beschränkt, und es wäre also wohl möglich, daß die Wirkung in einigen Fällen, wo ich sie für Null ausgab, in der That nur sehr schwach war.



oder vielmehr unterhalten und gesteigert wird, habe ich für den einfachen Fall mit zwei diametralen Kämmen schon in einer meiner früheren Notizen angedeutet ¹⁾.

• Nach dem anfänglichen Impuls — heisst es daselbst — bekleidet sich die Scheibe mit den von den Kämmen ausströmenden Elektricitäten, auf der einen Hälfte mit der positiven, auf der andern mit der negativen; und so wie die von dem einen Kamm ausströmende Elektricität zu dem andern gelangt, wird sie von diesem angezogen, und nicht blofs sie allein, sondern auch die Scheibe, an welcher sie adhärirt. Es ist aber auch einzusehen, dafs die beiden Hälften der Scheibe nicht dauernd entgegengesetzt elektrisirt seyn könnten — (wie sie es wirklich sind) — wenn die von dem einen Kamme ausströmende Elektricitätsmenge vollständig zu dem andern gelangte, weil dann die Elektricität des letztern gänzlich zur Neutralisation des ersteren verbraucht werden würde. Es mufs also entweder ein Theil der von der Scheibe aufgenommenen Elektricität verloren gehen, oder die von jedem Kamme ausströmende Elektricität in der Weise zerfallen, dafs nur ein Theil an die von ihm fortgehende Hälfte der Scheibe übergeht, und der andere die entgegengesetzte Elektricität der an ihn herantretenden Hälfte neutralisirt.

Wiewohl ohne Zweifel ein ansehnlicher Theil der auf die Scheibe ausströmenden Elektricitäten ungenutzt für die Rotation in die Luft entweicht, so bin ich doch gegenwärtig der Meinung, dafs der fortdauernd entgegengesetzt elektrische Zustand beider Hälften der rotirenden Scheibe (der sich so leicht mit einem Elektrometer nachweisen läfst) nicht von einer solchen Entweichung hergeleitet werden kann, sondern seinen Grund wirklich in der supponirten Halbierung der Elektricität haben mufs.

Jeder Kamm, so scheint es mir natürlich anzunehmen, strömt, unbeschadet der vor ihm rotirenden Scheibe, fortwährend gleichviel Elektricität nach beiden Seiten aus, und so gelangt die eine Hälfte zu dem anderen Kamme, während

1) Diese Annal. Bd. 131, S. 655.



die zweite die von diesem herkommende Elektricität neutralisirt ¹⁾).

Möglicherweise kann übrigens zur Rotation auch die Abstofsung mitwirken, welche jeder Kamm auf die von ihm ausgesandte und an der fortgehenden Scheibenhälfte adhärirende Elektricität ausüben muß.

Mag nun die Rotationskraft auf die eine oder andere Weise entstehen, so ist doch kaum zweifelhaft, daß sie mit der Geschwindigkeit wachsen müsse, weil mit vergrößerter Geschwindigkeit die Elektricität weniger Zeit hat von der Scheibe zu entweichen. Es ist das vielleicht mit ein Grund, weshalb in einigen Fällen die andauernde Rotation nach einem schwachen Impuls nicht zu Stande kommt, wohl aber sehr gut nach einem stärkeren. Es könnte übrigens auch seyn, daß die Reibung eine Function der Geschwindigkeit wäre, sie mit derselben abnähme. Ich habe darüber keine Angaben gefunden.

II.

In dem Bisherigen wurde nur *eine* Seite der Scheibe benutzt: man kann aber auch beide Seiten benutzen und hat dabei Gelegenheit einen theoretischen Punkt zu berichtigen.

Es ist nämlich die Ansicht ausgesprochen worden, das in Rede stehende Rotationsphänomen verwirkliche die Umwandlung der Elektricität in mechanische Kraft. Ich will die Möglichkeit einer solchen Umwandlung nicht bestreiten, muß aber doch bemerken, daß dies Phänomen complicirter ist, als es auf den ersten Blick zu seyn scheint. Denn die von der Maschine ausströmende Elektricität leistet nicht bloß mechanische Arbeit, sondern erzeugt auch wiederum neue Elektricität.

Einen ersten Beweis davon erhält man, wenn man den anfangs beschriebenen Versuch dahin abändert, daß man die beiden diametralen Kämme nicht an einer und derselben

1) An den Kämmen der Holtz'schen Elektrisirmaschine findet offenbar eine ähnliche Halbierung der ausströmenden Elektricitäten statt.

Seite der Scheibe anbringt, sondern den einen an dieser und den anderen an jener Seite. Unter den genannten Umständen bekommt man dann eine Rotationsgeschwindigkeit, die der früheren durchaus nicht nachsteht.

Diese Rotation entspringt offenbar daraus, daß die einer jeden Seite der Scheibe zugeführte Elektricität durch Influenz die gleichnamige auf der andern Seite frei macht. Die direct von dem einen Kämme ausströmende Elektricität und die durch Influenz von dem anderen Kamm entwickelte wirken dann ebenso, wie im früheren Falle die beiden ausströmenden Elektricitäten. Nur sind jetzt die positiven Lichtpinsel nicht parallel der Scheibe, sondern rechtwinklig gegen dieselbe gerichtet.

Daß die der einen Seite der Scheibe zugeführten Elektricitäten auf der anderen Seite die gleichnamigen frei machen, ist wohl selbstverständlich; doch aber möchte es nicht überflüssig seyn, hier noch einige darauf beruhende Erscheinungen beizubringen.

Vor der einen Seite der Scheibe (ich will sie die Vorderseite nennen) befestige man zwei Kämme am verticalen Stabe und vor der anderen (der Rückseite) zwei Kämme am horizontalen. Verbindet man nun die ersteren mit der Maschine und die letzteren unter sich durch dicke Drähte, die in Kugeln endigen, bis so weit, daß noch eine kleine Luftstrecke zwischen den Kugeln bleibt, und legt über die Stiele dieser Kämme eine kleine Röhrenflasche, so wird diese, wenn die Scheibe in elektrische Rotation versetzt wird, geladen, und die Entladungen derselben liefern ein hör- und sichtbares Maas für die entwickelten Influenz-Elektricitäten. Gebe ich den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von 6 Lin., so erhalte ich in der Minute wohl an 100 Entladungen, und verkürze ich ihn auf 4 Lin., sogar an 200.

Verbindet man die hinteren Kämme durch eine Geißler'sche Röhre, so wird dieselbe leuchtend, und zeigt dabei zugleich die Richtung des Influenzstromes an.

Am stärksten ist begreiflich diese Entwicklung von Influenz-Elektricität gerade vor den Spitzen der ausströmenden

Kämme. Refestigt man demnach die Kämme an der Vorderseite der Scheibe ebenfalls am horizontalen Stabe, so daß sie den Kämmen an der Rückseite gerade gegenüberstehen, und läßt nun die Scheibe elektrisch rotiren, so hat man das überraschende Schauspiel eines ununterbrochenen Funkenstroms zwischen den Entladungskugeln der Röhrenflasche, selbst wenn diese einen gegenseitigen Abstand von zwei Zoll und mehr besitzen.

Hält man die Scheibe an, so verschwindet der Funkenstrom, trotz ununterbrochener Zuleitung der Elektricität. Er kommt aber sofort wiederum zum Vorschein, sowie man die Rotation der Scheibe erneut. Da hierbei die Spitzen der einander gegenüber stehenden Kämme entgegengesetzte Elektricitäten ausströmen, so sieht es täuschend aus, wie wenn die Glasscheibe, ungeachtet ihrer ansehnlichen Dicke, während der raschen Bewegung die Elektricität durchliesse oder ein Elektricitätsleiter würde.

Die Möglichkeit, daß ein Isolator durch rasche Bewegung zu einem Leiter werde, obwohl weniger wahrscheinlich als umgekehrt die Verwandlung eines Leiters in einen Isolator, könnte wohl gerade nicht bestritten werden, indem Thatsachen, die dagegen sprächen, meines Wissens nicht vorhanden sind. Es wäre aber wohl mehr als voreilig, diese Umwandlung ohne Weiteres zuzugeben, zumal sich eine andere Erklärung aufstellen liesse, die viel weniger gewagt ist.

Man könnte nämlich sagen, daß bei einem ruhenden Isolator die Influenz auf seine Hinterseite nothwendig bald eine Gränze haben müsse, nämlich dann, wenn er auf der Vorderseite keine Elektricität mehr aufzunehmen im Stande ist; wogegen sie in einem bewegten unausgesetzt fortdauere, da stets neue noch nicht influencirte Theilchen an die ausströmenden Spitzen der Kämme herantreten.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so würde damit auch die Erklärung einer anderen paradox ausschenden Thatsache gegeben seyn.

Die Drähte nämlich, welche bei den eben beschriebenen Versuchen, so wie überhaupt bei allen Versuchen mit dem

Rotationsapparat, die Verbindung desselben mit der Elektrisirmaschine herstellen, zeigen immer, auch wenn sie, wie bei mir, fast eine Linie dick und mit Seide übersponnen sind, viel freie Elektrizität, welche sie in die Luft ausstrahlen, oder, falls man ihnen einen Finger nähert, gegen diesen in kleinen Funken entlassen.

Verbindet man die *vor* der Scheibe angebrachten Kämme metallisch mit einander, indem man z. B. einen Messingstab quer über sie legt, so verschwindet diese freie Elektrizität auf den Drähten. Das ist wohl sehr natürlich. Sie verschwindet aber auch oder wird auf ein Minimum reducirt, wenn man zwischen den beiden *hinter* der Scheibe befindlichen Kämmen eine metallische Verbindung herstellt, ungeachtet dann der Schließungskreis der Elektrisirmaschine zwei Mal durch Glas unterbrochen ist. Und wohl zu merken, dieß Verschwinden findet ebenfalls nur statt, wenn die Scheibe rotirt, nicht wenn sie ruht.

Stellt man den Versuch im Dunklen an, so kann man wahrnehmen, daß, so lange die Scheibe ruht, wenig oder kein elektrisches Licht auf den Spitzen der Kämmen erscheint, daß dieses Licht aber sehr lebhaft wird, so wie die Scheibe rotirt. Jedenfalls geht also auf die rotirende Scheibe mehr Elektrizität über als auf die ruhende, und dieß giebt wohl von dem Verschwinden der freien Elektrizität auf den Drähten genügenden Aufschluß, mag übrigens dieselbe durchgelassen oder durch Influenz ausgeglichen werden.

Trotzdem aber ist unter diesen Umständen, d. h. wenn die hinteren Kämme metallisch mit einander verknüpft sind, das Rotationsvermögen der Elektrizität viel schwächer als im Fall eine solche Verknüpfung nicht stattfindet. Denn wenn auch die Scheibe nach einem anfänglichen Impuls eine Weile lebhaft rotirt, kommt sie doch allmählig zum Stillstand.

Ich möchte mir diese Erscheinungen folgendermaßen erklären. Strömt der Vorderkamm *a* positive Elektrizität aus, so wird die von ihm fortgehende und zum diametralen negativen Vorderkamm *b* gelangende Scheibenhälfte mit posi-

tiver Elektricität bekleidet und zwar nicht bloß auf ihrer Vorderseite, sondern durch Influenz auch auf ihrer Hinterseite. Befinden sich nun auf dieser Hinterseite ebenfalls Kämme in angegebener Lage und unter sich metallisch verknüpft, so wird der Kamm α , welcher dem Vorderkamm gegenübersteht, negative Elektricität ausströmen und mit der von ihm fortgehende Scheibenhälfte bekleiden. Diese Hälfte ist aber dieselbe, welche auf derselben Seite den Kamm a mit positiver Influenz-Elektricität verließ. Es wird also diese Elektricität neutralisirt oder wohl noch ein Ueberschuß von negativer Elektricität hinzutreten. Aus beiden Gründen wird demnach der Vorderkamm b wenig oder gar nicht anziehend auf die gelangenden Scheibentheile wirken können. Eben so wird der Vorderkamm a keine oder eine nur geringe Anziehung auf die zu ihm gelangenden Scheibentheile ausüben. Der Hinterkamm β mit entgegengesetzten Elektricitäten wird also die Scheibentheile anziehen, welche von dem Vorderkamm b und dem gegenüber stehenden Hinterkamm β mit entgegengesetzten Elektricitäten bekleidet worden sind.

Ich sagte soeben, daß der dem positiven Vorderkamm gegenüber stehende Hinterkamm α negative Elektricität ausströme. Dies ist keine Hypothese, sondern eine im Dunklen leicht erkennbare Thatsache, welche zeigt, daß der letztere Kamm seine Thätigkeit nicht von dem ersteren empfängt, und nicht von der Scheibe, wenn er sie von der Scheibe empfinge, müßte er negative Elektricität positive aussenden, da die gelangende Scheibenhälfte durch ihren Vorübergehen an dem negativen Vorderkamm b an beiden Seiten mit negativer Elektricität versehen worden ist.

Es giebt noch mehr Fälle, welche augenscheinlich thun, daß die Elektricität bei diesem Rotiren nicht bloß mechanische Arbeit verrichtet, sondern neue Elektricität erzeugt; allein ich will sie nicht weiter verfolgen, um mich einer anderen Klasse von Erscheinungen zuzuwenden.

Die auf beschriebene Weise
geschwindigkeit der Scheibe
behalten, allein, so als
durch Anwendung von
der Kämme und doch

Was die Kämme

Versuchen entwerfen
Stabe, es werden in der
jedoch immer so
ihnen fortsetzende

Diese rufen
trachten kann
Wirksamkeit
radialen Lage
zwar in der
ihrer Mitte
sie in der
am schwächer

Von der
der Kämme
fühlen
jenseits
hinter
geln
solchen
der Kämme
gen
Kämme

Die

Die

Die

riff, so bildeten sie
der Scheibe oder halb
ten in der Mitte eine
allein die Scheibenaxe
6 Lin. dicken Wülste,
der Axe eingeklemmt ist,
reichend genähert wer
waren die Halbplatten
Ausschnitt versehen.

Die vertical stehende Halb-
platte Bequemlichkeit gewäh
zu vertauschen kann, ohne
ihren Lagern abzulegen.
Nebenplatten ihre Wirkung
geschwindigkeit der Scheibe
ist rasch auf ihr Maximum
Scheibe freilich auch eine
aber es bedarf dazu eines
viel länger fortgesetzten
lassen die Spitzenkämme
helfen werden, während sie
schon aus einer Entfer
ng ausüben. Stehen an
die Nebenplatten schon
von der Scheibe ganz

endes dienen

Kä

Ain

an

opul

Abund

d. Die B.

n, ohne ein

genau bestim

will ich mir

in 3/4 Lin. Duro

die Kämme bei schiefer Stellung eine ungleiche Wirkung an beiden Seiten ausüben, bin aber leider nicht so glücklich gewesen, einen Grund dafür aufzufinden, der mir genügt hätte.

Indefs habe ich bei dieser Gelegenheit beobachtet, daß die Lichtpinsel, welche man im Dunklen am positiven Kamm erblickt, und welche, wie man das schon von der Holtz'schen Maschine weiß, bei radialer Stellung dieses Kammes rechtwinklig auf ihm stehen, entgegen der Rotation der Scheibe, diese Rechtwinklichkeit bei allen übrigen Stellungen beibehalten, so daß, wenn man den Kamm im Kreise herumdreht, sie ihm darin folgen. Nur werden sie um so schwächer und kürzer, je mehr sich der Kamm der tangentiellen Lage nähert, und sowie er diese erreicht, verschwinden sie wohl ganz, bis auf einige, die aus seinen Enden hervorschießen. Bei der vortheilhaften Stellung des Kamms von 45° sind sie *caeteris paribus* am längsten, und da sie dann um einen gleichen Winkel einwärts abgelenkt sind, liegen sie nicht in der tangentiellen Richtung, in welcher, wie man glauben sollte, dem positiven Kamm die negative Elektrizität zugeführt wird.

Auf welche Weise dies mit der mechanischen Wirkung der Kämme zusammenhänge, muß ich für jetzt dahingestellt seyn lassen.

IV.

Sehr mannigfaltig und zum Theil sehr räthselhaft sind die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man zum zweiten Verstärkungsmittel übergeht, d. h. neben der beweglichen Scheibe *feste Platten* aufstellt, zu welchem Behufe eben dem Apparat der anfangs erwähnte verschiebbare Rahmen beigelegt ist.

Die angewandten Platten bestanden entweder aus Glas oder Pappe oder Zink, also entweder aus einem Isolator oder Halbleiter oder metallischen Leiter. Glas und Pappe verhielten sich in allen Stücken gleich, und Zink nur in einigen abweichend.

Was die Gestalt dieser Platten betrifft, so bildeten sie entweder Quadrate von der Grösse der Scheibe oder halb so grosse Rectangel. Die ersteren hatten in der Mitte eine runde Oeffnung, weit genug, um nicht allein die Scheibenaxe durchzulassen, sondern auch einen der 6 Lin. dicken Wülste, zwischen welchen die Scheibe auf der Axe eingeklemmt ist. Sonst hätten sie der Scheibe nicht hinreichend genähert werden können. Zu gleichem Zwecke waren die Halbplatten an einem ihrer Ränder mit einem Ausschnitt versehen.

In den meisten Fällen habe ich vertical stehende Halbplatten angewandt, da sie die grösste Bequemlichkeit gewähren, indem man sie gegen einander vertauschen kann, ohne nöthig zu haben, die Scheibe von ihren Lagern abzuheben.

Im Allgemeinen äussern die Nebenplatten ihre Wirkung dadurch, dass sie die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe ausserordentlich steigern und sehr rasch auf ihr Maximum erheben. Ohne sie kann die Scheibe freilich auch eine grosse Geschwindigkeit erlangen, aber es bedarf dazu eines viel stärkeren Impulses und einer viel länger fortgesetzten Einwirkung der Elektricität. Auch müssen die Spitzenkämme relativ der Scheibe sehr nahe gestellt werden, während sie bei Anwendung von Nebenplatten schon aus einer Entfernung von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll eine Wirkung ausüben. Stehen andererseits die Kämme nahe, so wirken die Nebenplatten schon in einem Abstand von 1 bis 2 Zoll von der Scheibe ganz merklich.

Als specielles Beispiel mag Folgendes dienen.

Wenn ich vor der Scheibe zwei Kämme am verticalen Stabe in radialer Lage anbringe und *hinter* derselben zwei Halbplatten von Glas oder Pappe aufstelle, macht die Scheibe nach einem anfänglichen Impuls aller wenigstens 300 Umgänge in der Minute, ohne Abnahme, so lange man Elektricität auf sie einströmen lässt. Die Rotationsgeschwindigkeit ist so gross, dass sie sich, ohne eine besondere Vorrichtung, eigentlich gar nicht genau bestimmen lässt. Um einen Begriff von ihr zu geben, will ich nur anführen, dass ein weisses Papierscheibchen von $3\frac{1}{2}$ Lin. Durchmesser, wel-

ches als Marke auf einen der die Scheibe auf der Axe festklemmenden Wülste von schwarzer Ebonitmasse geklebt ist und mit seinem Mittelpunkt $1\frac{1}{2}$ Zoll von der Centrallinie der Axe absteht, während der Rotation fast wie ein zusammenhängender weißer Ring erscheint. Nach aufgehobener Wirkung der Elektricität setzt die Scheibe ihre Rotation noch zwei bis dritthalb Minuten fort, ehe sie zur Ruhe gelangt.

Vor der Scheibe, also auf Seite der Kämme aufgestellt, wirken die Nebenplatten ebenso stark. Allein es ist doch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen ihrer jetzigen Wirkung und der früheren vorhanden.

Stellt man nämlich die Platten *hinter* der Scheibe auf und giebt den Kämmen die *schiefe* Lage, so erhält man eine dauernde Rotation nur in der *einen*, mehrmals bezeichneten Richtung, manchmal von selbst, manchmal erst nach einem leisen Anstoß; und wenn man sie in entgegengesetzter Richtung mechanisch eingeleitet hat, kommt die Scheibe bald zur Ruhe und beginnt dann umgekehrt, d. h. in dem ersten Sinn zu rotiren.

Stehen die Platten aber *vor* der Scheibe, so rotirt die Scheibe, nach einem Impuls, gleich gut in *beiden* Richtungen, die Kämme mögen radial oder schief, ja sogar tangentiell gestellt seyn ¹⁾.

Zu diesen Effecten sind zwei Halbplatten durchaus nicht unumgänglich; man erhält sie auch, wenig oder gar nicht schwächer ausgebildet, schon mit einer einzigen Halbplatte.

Selbst kleinere Platten von Glas, Ebonit oder Pappe, Quadrate von 5 Zoll Seite, die also lange nicht die halbe Scheibe bestreichen und, neben derselben aufgestellt, weit von den Kämmen entfernt bleiben, mit ihrer Mitte um einen Quadranten, verstärken nicht nur die Rotationsgeschwindigkeit in angegebenem Grade, wenn die Kämme radial stehen, sondern geben auch bei *schiefer* Stellung derselben den

1) Die Rotation bei tangentieller Stellung der Kämme bekommt man übrigens auch, wenn die Platten hinter der Scheibe stehen, aber nicht ohne dieselben.



charakteristischen Unterschied, je nachdem sie vor oder hinter der Scheibe angebracht sind.

Eben solche verstärkende Wirkung zeigen die Nebenplatten falls zwei Kämme entweder quadrantal an einer Seite der Scheibe, oder diametral davor und jenseits derselben aufgestellt sind. Selbst eine Halbplatte ist dazu ausreichend, sobald sie nur im ersten Fall dem Kamm am horizontalen Arm gegenübersteht.

Ähnliches beobachtet man, wenn man zu vier Kämmen übergeht.

Vier Kämme gestatten eine zweifache Combination. Entweder kann man sie unter sich und mit der Maschine so verbinden, daß der *obere* und *untere* die eine Elektrizität, z. B. die positive, und der *rechte* und *linke* die andere Elektrizität ausströmen, oder aber auf die Weise, daß z. B. der obere und der rechte Kamm positiv werden und die beiden anderen negativ.

Im ersten Fall, wo also, im Kreise herum gezählt, die Kämme abwechselnd positiv und negativ sind, findet schon ohne Nebenplatten nach einem Impuls eine ganz lebhafte Rotation in *beiden Richtungen* statt, wenn die Kämme die radiale Lage haben, und *eine blos in der vortheilhaften Richtung*, wenn sie *schief* gestellt sind. Allein beide Wirkungen treten ungleich stärker hervor, sobald Platten hinter der Scheibe stehen.

Im zweiten Fall sind beide Wirkungen *ohne* Hinterplatten so schwach, daß man sie für Null halten könnte, werden aber *mit* denselben eben so stark wie im ersten Fall.

Bemerkenswerth sind die Licht-Erscheinungen, die bei diesen Combinationen im Dunklen sichtbar werden.

Im ersten Fall sieht man an den beiden positiven Kämmen *lange* Lichtpinself, im zweiten dagegen *kurze*, und zwar nur an demjenigen positiven Kamm, der, im Sinne der Rotation gesprochen, der vordere ist und negative Elektrizität vom nächst vorangehenden Kamm zugeführt bekommt. Der hintere positive Kamm zeigt dagegen nur Lichtpunkte, gleichwie wenn er negative Elektrizität ausströme. Trotz der

Kürze der positiven Lichtpinself ist in diesem Fall die Rotationsgeschwindigkeit eben so groß wie im Vorhergehenden.

Ueberhaupt habe ich bemerkt, daß, wiewohl die Länge der positiven Lichtpinself bei einer und derselben Combination mit der Rotationsgeschwindigkeit wächst, sie doch derselben bei verschiedenen Combinationen keineswegs proportional ist.

Noch auffallender ist die Wirkung der Nebenplatten bei Anwendung von vier Kämmen, wenn diese *nicht* auf einer und derselben Seite der Scheibe angebracht sind.

Man befestige vor der Scheibe zwei Kämmen am verticalen Stabe, und hinter derselben zwei am horizontalen, alle vier in radialer Lage, und verbinde sie solchergestalt unter sich und mit der Maschine, daß von den vorderen Kämmen der obere, und von den hinteren der links liegende (von vorn gesehen) positive, und die beiden anderen negative Elektricität auf die Scheibe ausströmen.

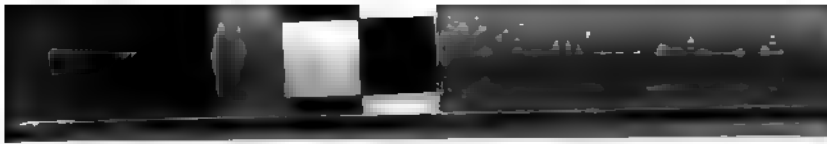
Unter diesen Umständen bekommt man *keine* Rotation, weder in der einen, noch in der anderen Richtung.

Schiebt man aber zwischen den hinteren Kämmen und der Scheibe Halbplatten von Glas oder Pappe ein, die also die Elektricität dieser Kämmen auffangen, so beginnt die Scheibe *von selbst* zu rotiren, und zwar (von vorn gesehen) in Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers. Die Geschwindigkeit, welche sie in kurzer Zeit erlangt, ist außerordentlich groß, möchte wohl 300 Umgänge in der Minute noch übersteigen.

Stellt man nun die Halbplatten vor der Scheibe auf, ohne sonst etwas an der Combination zu ändern, so bekommt man eine Rotation in *umgekehrter* Richtung, deren Geschwindigkeit der der früheren wenig nachsteht.

Hat man den *oberen* der vorderen Kämmen mit dem (von vorn gesehen) rechts liegenden der hinteren verbunden, so ist die Rotation ebenso stark wie vorhin, aber in beiden Fällen von *entgegengesetzter* Richtung.

Eine Vertauschung der Pole, also eine Umkehrung des Stroms, ändert dagegen an dem Sinn der Rotation nichts.



Ebenso ist es gleich, ob die Kämme die radiale, schiefe oder tangentielle Lage haben.

Glasplatten eignen sich zu diesem Versuch am besten. Er gelingt aber auch ganz gut mit Papptafeln, und, freilich minder gut, selbst mit Metallplatten, wenn sie der Scheibe nur nicht zu nahe stehen, ebenso wie mit belegten Glasplatten, deren Belege der Scheibe zugewandt sind.

Vier Kämme sind nicht unumgänglich notwendig für diesen Versuch: es genügen schon drei. Von den hinteren kann der positive oder der negative fehlen, kann auch durch eine Halbplatte von Glas, Pappe und selbst Metall, wenn sie der Scheibe nur nicht zu nahe steht, ersetzt werden. Doch ist in allen diesen Fällen das Phänomen weniger intensiv.

Nicht zu übersehen ist, daß die Versetzung der Platten aus der hinteren Stellung in die vordere, welche bei dem eben beschriebenen Versuch eine Umkehrung der Rotation zur Folge hatte, zugleich mit einer andern Modification verknüpft war, indem die Platten in der vorderen Stellung freistanden, ohne daß ihnen Kämme anlagen. Versetzt man auch die hinteren Kämme nach vorn, so daß sich also alle vier Kämme und die Platten an der Vorderseite der Scheibe befinden, so erhält man, wie im ersten Fall, wo die Platten und die Kämme des horizontalen Stabes hinter der Scheibe befindlich waren, eine *zeigerrechte* Rotation von der angegebenen Geschwindigkeit.

Bringt man nun wieder die Platten nach hinten, ohne sonst an der Combination etwas zu ändern, so kommt man auf den schon behandelten Fall zurück, hat bei radialer Stellung der Kämme Rotation in beiden Richtungen, und bei schiefer bloß in einer.

V.

Metallplatten, obwohl im Ganzen wie Platten von Glas oder Pappe wirkend, verhalten sich doch, wie schon gesagt, in einigen Beziehungen abweichend.

Eine volle Glas- oder Papptafel ist so wirksam wie zwei Halbplatten desselben Materials. Eine volle Zinkplatte aber, Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIX. 34

isolirt oder nicht, hinter der Scheibe aufgestellt, etwa 5 bis 6 Linien von ihr entfernt, hat wenig Einfluss auf die Rotation, vielleicht gar keinen.

Bringt man sie indessen näher, so hat man die Erscheinung, dass aus der Rückseite der Scheibe, in der Nähe der Kämme, kleine Funken in Unzahl unter lautem Geprassel auf die Zinkplatte überspringen.

So lange die Scheibe ruht, erscheinen diese Fünkchen nicht, trotz unausgesetzter Hinzuleitung von Elektricität; so wie man aber die Scheibe in Bewegung setzt, kommen sie sogleich zum Vorschein, und dabei zeigt sich der Umstand, dass sie bei langsamer Rotation kräftiger und zahlreicher sind als bei schneller. Bei einem gewissen Abstand der Zinkplatte von der Scheibe können sie wohl ganz verschwinden, wenn letztere schnell rotirt.

Diese Fünkchen haben einen verzögernden Einfluss auf die Rotation, und es bedarf daher eines ziemlich starken Impulses, um die Scheibe dauernd in Bewegung zu setzen. Hat sie aber einmal eine gewisse Geschwindigkeit erreicht, so hemmen die Fünkchen die Rotation nicht mehr, wenn gleich sie dieselbe immer noch etwas verzögern mögen.

Sehr eigenthümlich ist der Einfluss, den diese Fünkchen an der Hinterseite der Scheibe auf die Licht-Erscheinungen an den Kämmen der Vorderseite ausüben. Dieselben erhalten eine ganz ungewöhnliche und unregelmässige Gestalt, erscheinen unruhig und zeitweise hell aufsprühend. Wenn man den positiven Kamm näher betrachtet, so findet man, dass an demselben zweierlei Licht auftreten, lange schwach leuchtende Pinsel und helle Punkte an der Spitze des Kammes. Es sieht fast aus, wie wenn dieser Kamm gleichzeitig oder rasch abwechselnd beide Elektricitäten ausströmte. Aehnliches zeigt der negative Kamm.

Um nicht durch die Funken an der Hinterseite der Scheibe in der Beobachtung dieser sonderbaren Erscheinung gestört zu seyn, habe ich den Versuch mit der Ebonitscheibe wiederholt, die, weil sie schwarz und undurchsichtig ist, blofs die Vorgänge an ihrer Vorderseite zeigt. Das Phäno-



men, auf dessen Erklärung ich hier übrigens nicht eingehen will, trat aber ziemlich in derselben Weise auf.

Statt der ganzen Zinkplatte können nun auch zwei verticale Halbplatten desselben Metalls genommen werden. Stellt man sie zunächst hinter der Scheibe auf, isolirt oder nicht, und getrennt von einander durch einen zollbreiten Raum, so beobachtet man Folgendes.

Mit zwei Kämmen in radialer oder in tangentieller Lage am horizontalen Stabe, die also der Mitte der Platten gegenüberstehen, hat man eine sehr verstärkte Rotation. Dasselbe ist der Fall bei schiefer Lage derselben, und merkwürdig genug, rotirt die Scheibe, nach einem Impuls, beinahe gleich gut in beiden Richtungen.

Bringt man nun die Kämme am verticalen Stabe an, so daß sie dem Zwischenraum beider Halbplatten gegenüberstehen, so hat man ihrer radialen und selbst in ihrer tangentiellen Lage ebenfalls Rotationen in beiden Richtungen, begleitet von Funken zwischen Scheibe und Platten.

Versetzt man hierauf die Kämme in die schiefe Lage, so zeigt sich das interessante Schauspiel, daß die Scheibe entweder ganz von selbst oder nach einer sanften Erschütterung des Apparats in Rotation geräth, und zwar nur in der mehrmals bezeichneten Richtung. In der entgegengesetzten findet selbst nach einem Impuls keine andauernde Rotation statt. In beiden Fällen wird übrigens die Bewegung der Scheibe von einem lebhaften Funken-Uebergang zwischen ihr und den Platten begleitet, wenn letztere ihr etwas nahe stehen.

Statt der Zinkplatte kann man auch Glasplatten anwenden, die einseitig mit Staniol belegt werden. Ich bediente mich einer ganzen Platte, deren Belegung in horizontaler und verticaler Richtung durch einen unbelegten Streifen von Zollbreite in vier Theile zerfällt worden. Wollte ich diese quadrantale Belegung in eine hemiale verwandeln, so füllte ich zwei der freigelassenen Streifen durch Staniol aus.

Werden der Scheibe die Belege dieser Platte zugewandt, so sind die Erscheinungen nicht viel anders als bei soliden

Zinkplatten; werden sie ihr aber abgewandt, so treten einige Verschiedenheiten auf.

So z. B. bei der quadrantal belegten Platte. Stellt man sie hinter der Scheibe auf, und vor derselben zwei diametrale Kämme, entweder am verticalen oder am horizontalen Stabe, so ist der Einfluss der Lage der Kämme so gut wie vernichtet. Die Scheibe rotirt, nach einem Impuls, in *beiden* Richtungen mit bedeutender und ziemlich gleicher Geschwindigkeit, die Kämme mögen die radiale, die schiefe und selbst die tangentielle Lage haben, ungeachtet im letzteren Fall die positiven Lichtpinsel kaum wahrzunehmen sind.

Stellt man aber vier Kämme vor der Scheibe auf, und combinirt sie zu zweien, gleich viel auf welche Weise, so ist der erwähnte Einfluss wieder hergestellt. Die Scheibe rotirt bei der schiefen Lage am schnellsten und nur in der einen mehrmals bezeichneten Richtung, während bei tangentieller Lage der Kämme gar keine anhaltende Rotation erfolgt.

Ein Fall, in welchem die Wirkung der Nebenplatten sehr in die Augen springt, ist noch der, wo man vor der Scheibe zwei Kämme in quadrantalem Abstand anbringt.

Für sich geben die so gestellten Kämme, wie schon anfangs bemerkt, nur eine schwache Rotation in *beiden* Richtungen. Hat man aber Nebenplatten hinter der Scheibe angebracht, so bekommt man eine *starke* Rotation in der *einen* Richtung, und *keine* in der andern. Befindet sich der eine Kamm *oben* und der andere (von vorn gesehen) rechts, so rotirt die Scheibe schraubenrecht oder wie ein Uhrzeiger, wogegen die Rotation in umgekehrter Richtung erfolgt, wenn er sich an der linken Seite befindet. Dabei ist es gleichgültig, ob die Kämme die radiale oder tangentielle Lage haben, aber am stärksten ist der Unterschied ihrer Wirkung nach beiden Seiten in der schiefen Lage. Auch die Richtung des Stroms ist ohne Einfluss.

Papptafeln und unbelegte Glastafeln zeigen diese Wirkung *nicht*, wohl aber belegte, die Belege mögen der Scheibe

zu- oder abgewandt seyn. Am besten jedoch wirken Zinktafeln, wenn sie isolirt sind.

Andere Particularitäten übergehe ich hier, um nicht zu weitläufig zu werden.

Dagegen muß ich noch erwähnen, daß es bei Anwendung von Zinkplatten oder belegten Glasplatten, ganz wie bei Anwendung von Isolatoren, gar nicht nöthig ist, sie von solcher GröÙe zu nehmen, daß sie die ganze oder halbe Glasscheibe bestreichen.

Zinkscheiben von 6 und selbst von 4 Zoll Durchmesser, die also respective nur $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{16}$ des Flächeninhalts der drehbaren Glasscheibe besitzen, isolirt oder nicht, am horizontalen Stabe befestigt, während der verticale zwei Kämme trägt, gewähren eine sehr bedeutende Rotationsgeschwindigkeit. Selbst eine einzige solcher kleinen Scheiben wirkt nicht viel schwächer.

VI.

Die Wirkung der Nebenplatten brachte mich auf die Idee, die Spitzenkämme, von welchen man für gewöhnlich die Elektricität ausströmen läßt, zu ersetzen durch kleine, der drehbaren Glasscheibe parallel gestellte Metallscheiben. Ich habe solche Scheibchen, aus dünnem Zinkblech geschnitten, von zwei und von vier Zoll Durchmesser angewandt.

So lange die große Glasscheibe frei auf ihrer Axe schwebt, haben diese Metallscheibchen wenig oder keine Wirkung auf sie. So wie man aber Halbplatten von Pappe oder Glas vor oder hinter ihr aufstellt, bekommt man, nach einem kleinen Impuls, eine andauernde Rotation in beiden Richtungen, so lebhaft wie sie kaum besser bei Anwendung von Spitzenkämmen zu erlangen ist.

Volle Nebenplatten, hinter der Scheibe aufgestellt, haben dagegen diese Wirkung nicht. Es ist nothwendig, daß die Scheibchen entweder zwischen den Halbplatten stehen oder deren Zwischenraum gegenüber.

Recht artig ist die Licht-Erscheinung, welche im ersteren Fall die Rotation begleitet. Statt der parallelen Lichtpinzel,

die vom positiven Spitzenkamm rechtwinklig gegen dessen Länge hervorbrechen, hat man nämlich fächerartig ausgebreitete, gleichsam einen Heiligenschein bildend, hauptsächlich an derjenigen Seite des Scheibenrandes, welche der Bewegung entgegen liegt; doch fehlen sie auch an der anderen Seite nicht. Aehnlich verhält es sich mit den Lichtpunkten am Rande des negativen Scheibchens. Dabei ist ein fortwährendes Zischen hörbar, welches aus dem Ueberspringen kleiner Funken von dem Metall zum Glase entsteht.

Ich habe die Spitzenkämme auch durch *Blechstreifen* ersetzt, die, an den Hülsen dieser Kämme befestigt, rechtwinklig gegen die Ebene der Scheibe aufgestellt wurden.

Für sich allein bewirken diese Bleche keine Rotation, weder in radialer, noch in schiefer Lage.

Waren aber Glasplatten hinter der Scheibe angebracht, so erfolgte bei *schiefer* Lage der Bleche eine *sehr starke* Rotation in der oftmals angegebenen Richtung, während bei radialer Lage derselben die Rotation ausblieb.

Standen endlich die Glasplatten vor der Scheibe, so trat zwar wiederum bei radialer Lage der Bleche keine Rotation ein, aber dafür erfolgte sie sehr stark in *beiden* Richtungen, wenn die Bleche schief gestellt waren.

VII.

Wenn man nun nach allen diesen Einzelheiten die Frage aufwirft, was denn die Ursache der beschriebenen, die Rotation bald einseitig, bald doppelseitig verstärkenden Wirkung der Nebenplatten sey; so scheint es natürlich darauf die Antwort zu geben, daß es die Elektrisirung sey, welche diese Platten seitens der rotirenden Scheibe und auch der Kämme erfahren.

Wirklich läßt sich auch diese Elektrisirung in einigen Fällen ganz entschieden nachweisen.

Stehen isolirte Halbplatten von Zink hinter der rotirenden Scheibe, hinreichend entfernt von dieser, um keine Funken von ihr zu erhalten, so geben sie doch bei der Berührung kleine Funken, und, wenn sie einander hinreichend

nahe stehen, springen solche in ununterbrochener Folge zwischen ihnen über. Außerdem werden sie von der Scheibe angezogen.

Ein anderer Fall ist dieser. Man stelle der Glasscheibe am verticalen Stabe zwei Kämme in radialer Lage und an derselben Seite am horizontalen Stabe zwei kleine Zinkscheiben etwa von 6 Zoll Durchmesser gegenüber, lasse durch den oberen Kamm positive und durch den unteren negative Elektricität ausströmen. Ertheilt man nun der Scheibe durch einen Impuls eine schraubenrechte Rotation, so wird (von vorn gesehen) ihre linke Seite mit negativer, und ihre rechte mit positiver Elektricität bekleidet.

Die isolirt davorstehenden Zinkscheibchen steigern diese Rotation bald sehr ansehnlich, und prüft man sie mit dem Elektrometer, findet man das Scheibchen *linker Hand positiv*, und das andere *negativ* (indem aus seinem Stiel das erstere negative und das letztere positive Elektricitäten entläßt, was man durch gegenseitige Verbindungen beider Scheibchen befördern kann).

Sie haben also entgegengesetzte Elektricitäten in Bezug auf die sich ihnen *nähernden* Scheibentheile, müssen folglich dieselben anziehen und somit die Rotation verstärken. Diese Erklärung würde vollständig seyn, wenn man zugleich nachweisen könnte, weshalb die von den Zinkscheibchen *fortgehenden* Glastheile die Rotation nicht hemmen. Man kann nur vermuthen, daß diese letzteren entweder in schwächerem Grade ungleichnamig mit den Zinkscheibchen elektrisirt sind oder schon gleichnamig mit denselben. Bestimmter ließe sich darüber nur urtheilen, wenn man die Vertheilung der Elektricität auf der rotirenden Scheibe genau kennte, die aber sehr schwer zu ermitteln ist.

Ein dritter Fall, in welchem die erwähnte Elektrisirung in ganz interessanter Weise auftritt, ist folgender.

Ich besitze eine quadratische Glasplatte von 17 Zoll Seite und 1 Lin. Dicke, die ein sehr guter Isolator ist. Stelle ich diese hinter die Scheibe, die darauf durch zwei diametrale Kämme in horizontaler Lage und durch einen Impuls zur

Rotation gebracht wird, so übt sie anfangs so gut wie keine Wirkung aus; nach und nach beginnt sie aber zu wirken und in kurzer Zeit steigert sich ihre Wirkung dermaßen, daß die Rotation fast ihr mögliches Maximum erreicht. Halte ich nun die Scheibe an und lasse sie nach einer Weile wieder los, so beginnt sie *freiwillig* in derselben Richtung zu rotiren; ja wenn ich ihr durch einen mechanischen Impuls die umgekehrte Bewegung einpräge, kommt sie bald zum Stillstand und erneut darauf die Rotation im anfänglichen Sinne.

Hier ist also die ursprünglich indifferente Glasplatte durch die rotirende Scheibe zu einer Wirksamkeit gebracht, die jener der eben erwähnten Zinkscheiben noch übertrifft, da man mit letzteren keine einseitige und freiwillige Rotation erhält.

Eine Prüfung mit dem Elektrometer zeigt übrigens, daß die Glasplatte hinter der positiven Scheibenhälfte negativ und hinter der negativen Hälfte positiv ist, und zwar in der Mitte beider Hälften am stärksten.

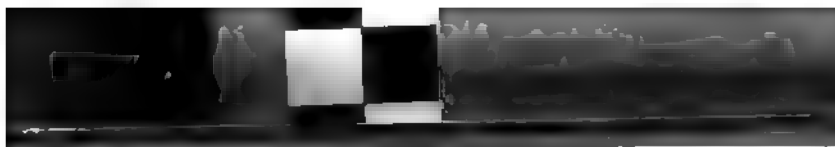
Die Erklärung der Rotation würde hier also wie bei den Zinkscheiben ausfallen, aber ebenso mangelhaft seyn wie bei jenen.

Wie wohl nun in diesen und ähnlichen Fällen die Elektrisirung der Nebenplatten ganz unzweifelhaft ist, so habe ich doch auch andere Fälle beobachtet, wo ich sie trotz aller Sorgfalt platterdings nicht nachzuweisen vermochte.

Es gilt dies zunächst von Papptafeln, ungeachtet sie eine ebenso große Rotationsgeschwindigkeit hervorbringen wie Glasplatten.

Es gilt dies aber auch bisweilen von letzteren. Bei der S. 528 beschriebenen automatischen Rotation, bei welcher zwei Kämme vor, und zwei Kämme hinter der Scheibe standen und Halbplatten von Glas eingeschoben wurden, erwiesen sich diese, unmittelbar nach der Rotation geprüft, ganz unelektrisch, sie mochten gefirnist seyn oder nicht.

Ich muß gestehen, daß ich durch diese Thatsachen einigermaßen zweifelhaft geworden bin, ob in der That die



Nebenplatten ihre große Wirksamkeit alleinig oder hauptsächlich durch die Elektrisirung erhalten. Es könnte z. B. seyn, daß sie auch dadurch wirkten, daß sie das Entweichen der Elektricität von der rotirenden Scheibe verhinderten oder verringerten. Möglich wäre es übrigens, daß die Platten, in Fällen, wo ich sie nicht elektrisch finden konnte, es dennoch während der Rotation waren. Die Anziehung, welche selbst Papptafeln seitens der rotirenden Scheibe erfahren, scheint dafür zu sprechen, wenn sie nicht andererseits Folge der Luftverdünnung ist, die durch die Centrifugalkraft zwischen den Tafeln und der Scheibe entstehen muß.

Ueber diese und andere Zweifel können nur fernere Versuche entscheiden, die auch die Frage zu beantworten hätten, ob die Influenz unabhängig sey von der Bewegung der Körper oder nicht.

VIII.

Es ist nicht bloß die Richtung und Stärke der Rotation, in deren Abänderung sich die Wirkung der Nebenplatten ausspricht: sie äußert sich auch in anderer Weise z. B. in den Erscheinungen, welche eintreten, wenn man die drehbare Scheibe auf der Rückseite mit Stanniol belegt.

Dehnt sich diese Bewegung über die ganze Rückseite aus, so bekommt man keine Rotation. Gleiches ist der Fall, wenn sie einen geschlossenen Ring bildet, dessen Breite gleich ist der Länge der Spitzenkämme. Hat dieser Ring aber zwei diametrale Unterbrechungen, so erfolgt eine Rotation, die freilich bei Anwendung von nur zwei Kämme auch nur eine mäßige ist.

Wendet man aber vier Kämme an, vorn zwei am verticalen Stabe und hinten zwei am horizontalen, schiebt zwischen den beiden letzteren und der Scheibe zwei Glasplatten ein und verbindet sie nun in der Weise mit dem vorderen und der Maschine, daß der obere und der (von vorn gesehen) links liegende positive, und die beiden anderen negative Elektricität ausströmen, so erhält man eine lebhaftere Rotation im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers.

Hiebei werden nun die beiden Halbringe von Stanniol auf der Rückseite der Scheibe durch Influenz abwechselnd mit positiver und negativer Elektricität versehen, und es springen demgemäß, wenn der Abstand zwischen ihnen nicht zu groß genommen ist, hell leuchtende Funken in schneller Folge von einem zum anderen.

So lange die Rotationsgeschwindigkeit eine mäßige ist, hat die Erscheinung nichts Ungewöhnliches. Man sieht nur die beiden Funkenorte im Kreise herumgehen.

So wie aber die Geschwindigkeit einen solchen Grad erreicht hat, daß die Scheibe in der Zwischenzeit des Ueberspringens zweier Funken um ein Beträchtliches vorgerückt ist, erblickt man jeden Funken gesondert an einem anderen Orte, und vermöge der bekannten Dauer der Lichteindrücke auf unser Auge hat man dann das interessante Schauspiel eines ganzen Ringes von helleuchtenden Funken.

Auf solche Weise können wohl an 50 Funken in Gestalt kurzer und gegen die Circumferenz etwas geneigter Lichtlinien zur gleichzeitigen Anschauung gebracht werden, so lange man die Wirkung der Elektricität unterhält. Alles hängt dabei von dem Verhältniß der Rotationsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Aufeinanderfolgens der Funken, also zur Elektricitätsmenge ab; bei gleicher Rotation, vermehrt oder vermindert, erscheinen auch die Funkenlinien mehr oder weniger zusammengedrängt und zahlreich.

Deutlich sieht man hiebei, daß die Nebenplatten nicht allein die Rotationsgeschwindigkeit vergrößern, sondern auch den Glanz der Funken beträchtlich erhöhen.

Papptafeln statt den unbelegten Glastafeln zu diesem Versuche angewandt, ändert an der Erscheinung wenig oder nichts. Nimmt man aber Glasplatten, die an der der Scheibe zugewandten Seite belegt sind, so erweist sich die Intensität der Funken bedeutend verstärkt. Die Rotation ist aber nur eine schwache, und sie bedarf einer mechanischen Nachhülfe, um das Funkenphänomen in seiner vollen Ausbildung zu zeigen. Auch dürfen die besagten Tafeln der Scheibe nicht zu nahe stehen, weil sonst Funken von ihnen zu die-



ser überspringen, welche die Funken zwischen den Stan-
niolbelegen, um die es hier sich handelt, beeinträchtigen und
unterdrücken.

Uebrigens ist noch zu bemerken, daß, so lange die
Scheibe ruht, keine Funken zwischen ihren Belegen über-
springen, ungeachtet diese der influencirenden Wirkung der
Kämme, welche Elektrizität auf die Vorderseite ausströmen,
fortdauernd ausströmen, fortdauernd ausgesetzt sind. Erst
bei der Bewegung der Scheibe kommen die Funken zum
Vorschein.

IX.

Zum Studium des in Rede stehenden Rotationsphäno-
mens ist der zu dieser Untersuchung benutzte Rotations-
Apparat nicht gerade unumgänglich nothwendig; man kann
statt seiner auch eine gewöhnliche Holtz'sche Elektrisir-
maschine anwenden. Dieselbe gestattet freilich nicht alle
die Combinationen, welche der beschriebene Apparat zuläßt,
zeigt aber dafür Anderes, auf dessen Beobachtung ich diesen
Apparat wenigstens bis jetzt nicht eingerichtet habe. Ich
meine die Wirkung der *gezähnten Belege* und des *schrägen
Conductors*.

Wendet man die Maschine in der einfachsten Gestalt
an, d. h. versehen bloß mit kleinen Belegen und zwei Kä-
mmen in radialer Lage, so kommt die Scheibe nach einem
anfänglichen Impuls, in dauernde Rotation, wenn man Elek-
tricität auf sie einströmen läßt. Ein Unterschied in den
Richtungen ist kaum zu bemerken, wiewohl es scheint, als
ginge die Rotation im Sinne der Zähne der Belege etwas
leichter und schneller von Statten als in umgekehrter Rich-
tung, gegen diese Zähne.

Ist ja ein Unterschied in dieser Beziehung vorhanden,
so wird er vollends verwischt, wenn man den *schrägen
Conductor* anlegt, also vier Kämme auf die bekannte Weise
gegen eine Seite der Scheibe in radialer Lage aufstellt.

Wesentlich anders gestaltet sich aber die Erscheinung,
sowie man, mit Beibehaltung des *schrägen Conductors*, die

Belege der ruhenden Scheibe bis ihm gegenüber verlängert. Dann rotirt die Scheibe nur in *einer* Richtung, in Richtung der Zähne der Belege, manchmal sogar ohne anfänglichen Impuls. Setzt man sie mechanisch in entgegengesetzte Rotation, so kommt sie nach wenigen Umgängen zur Ruhe und kehrt dann wohl ihre Bewegung freiwillig um.

In angegebener Richtung ist die Rotation relativ sehr kräftig, denn sie kommt, freilich erst nach einem Impuls, noch ganz gut zu Stande, wenn auch die Schnurläufe der Maschine, deren die angewandten zwei auf drei wenig beweglichen Rollen besitzt, nicht entfernt worden sind. Nur dürfen diese Schnurläufe nicht zu stark gespannt seyn. Nach Entfernung derselben ist aber die Rotation nicht allein eine automatische, sondern auch ihre Geschwindigkeit eine ungemein viel grössere, so groß wie sie überhaupt auf irgend eine andere Weise nur zu erlangen ist.

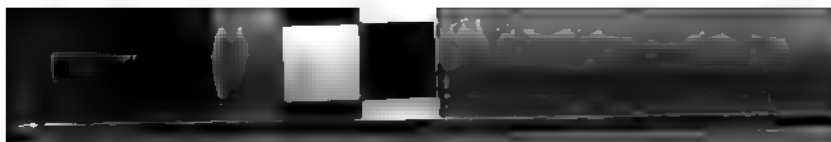
Offenbar haben die Zähne der Belege einen vorwaltenden Antheil an der Entstehung der einseitigen Rotation. Indefs sind sie nicht unumgänglich nothwendig. In schwächerem Grade habe ich diese Rotation auch zu Stande kommen sehen, als die ruhende Platte zwar Belege, aber keine Zähne hatte.

Andrerseits hat der schräge Conductor einen wesentlichen Einfluß auf den Sinn der Rotation. Ich machte diese Erfahrung, als ich die beiden Holtz'schen Maschinen, die zu diesem Versuche benutzt wurden, gegeneinander vertauschte.

In dem Bisherigen war nämlich die getriebene Maschine eine der älteren Art, an welcher der schräge Conductor eine feste Lage besitzt, und zwar so, daß er, von vorn gesehen, nach der *linken* Seite hin einen Winkel von 45° mit der Verticalen macht.

An der Maschine neuerer Art ist der schräge Conductor drehbar, und als ich sie zur *getriebenen* Maschine nahm, zeigte sich, daß das Resultat des Versuches wesentlich von der Stellung dieses Conductors abhängt.

Gab ich demselben die eben bezeichnete Lage, so erfolgte die Rotation, wie vorhin im Sinne mit den Zähnen



d. h. von vorn gesehen, entgegen der Bewegung eines Uhrzeigers. Neigte ich ihn aber nach der anderen Seite um 45° gegen die Verticale, so vermochte die Scheibe in beiden Richtungen zu rotiren.

Def's ungeachtet ist es aber nicht die Stellung des Conductors an sich, welche diesen Unterschied hervorruft, sondern seine Stellung zu den Belegen an der Hinterseite der ruhenden Platte.

Haben diese Belege nur die Breite von einem Paar Zoll, so ist die Stellung des Conductors ganz gleichgültig, weil sie ihm nie gegenüber zu stehen kommen: stets erhält man die Rotation in beiden Richtungen. Sind sie aber durch angelegtes Papier bis zu einem Octanten oder Quadranten verlängert, so stehen sie dem Conductor bei seiner links geneigten Lage gegenüber, bei der rechts geneigten nicht, und demgemäß erhält man bei der ersten Lage eine einseitige Rotation und bei der zweiten eine beiderseitige. Haben die Belege die Größe eines Quadranten, so giebt selbst die lothrechte Stellung des Conductors eine einseitige Rotation.

In ähnlicher Weise, wie sich eine Holtz'sche Maschine der ersten Art durch eine andere derselben Art in Rotation versetzen läßt, kann es auch mit einer Maschine der zweiten Art geschehen, wobei denn die interessante Erscheinung eintritt, daß beide Scheiben derselben in entgegengesetzten Richtungen rotiren. Es war gerade dieser Fall, bei welchem Hr. Holtz das neue Rotationsphänomen entdeckte.

Ich habe diesen Fall nicht näher untersucht, weil ich bei Wiederholung desselben die Beobachtung machte, daß mitunter auch beide Scheiben, wenn Funken zwischen ihnen überspringen, in gleichem Sinne rotiren, und daß, um diese Störung zu vermeiden, es nöthig ist, den gegenseitigen Abstand beider Scheiben zu vergrößern, worauf aber meine Maschine nicht eingerichtet ist.

X.

Dagegen habe ich die Untersuchung nach einer anderen nicht uninteressanten Seite hin erweitert, indem ich die

Frage zu beantworten suchte, ob das in Rede stehende Rotationsphänomen auf eine einzige Scheibe beschränkt sey oder nicht.

Der Versuch entschied für den letzteren Fall, zeigte nämlich, daß durch einen und denselben Strom gleichzeitig mehre Scheiben in ganz kräftige Rotation versetzt werden können, und zwar auf zweierlei Weise, entweder indem man den Strom verzweigt und jeder Scheibe einen Bruchtheil der von der Maschine gelieferten Elektricität zuführt, oder indem man sie hintereinander der Wirkung des Stromes aussetzt.

Im ersten Fall kann die Zahl der gleichzeitig in Rotation versetzten Scheibe vermuthlich eine ziemlich beträchtliche seyn. Alles hängt von der Beweglichkeit der Scheiben und von der Stärke des Stromes ab.

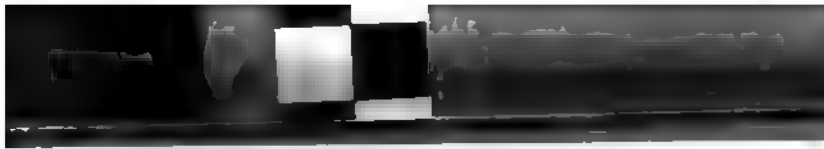
Im zweiten Fall, welcher der interessantere ist, ist aber wahrscheinlich diese Zahl auf zwei beschränkt, weil dann nur zwei Scheiben direct mit der Maschine verbunden werden können, die übrigen ihre Verbindung blos durch Zwischendrähte erhalten würden.

Wenn man den Versuch mit zwei Scheiben anstellt, also der einen positive und der anderen negative Elektricität zuführt, und die zweiten Kämme dieser Scheiben unter sich verbindet, so kommen beide Scheiben, entweder freiwillig oder nach einem Impuls, in andauernde Rotation, ganz nach Belieben entweder in gleichen oder entgegengesetzten Richtungen, und zwar sehr lebhaft.

Es rotirt aber auch schon die eine Scheibe, obwohl schwächer, wenn man die andere anhält; ja es rotiren sogar beide, wenn man auch die Verbindung zwischen ihnen unterbricht, so daß es den Anschein hat, als genügte schon eine Elektricität, um die Rotation hervorzurufen.

Dennoch sind die zweiten Kämme, welche keine Elektricität von der Maschine empfangen, nothwendig. Denn entfernt man sie, hört die Rotation auf.

Sie hört selbst auf, wenn man diese Kämme an ihren Orten läßt, ohne in ihren Stielen einen Draht einzuklemmen.



Hat man aber einen Draht eingeklemmt, der frei in der Luft endet, so kommt die Rotation wiederum zum Vorschein. Besonders lebhaft ist dieselbe, wenn das freie Ende des Drahts mit einem Spitzenkamm versehen oder ableitend mit dem Boden verbunden ist.

Der Grund dieser Erscheinungen ist unschwer einzusehen.

Gesetzt, man habe zwei diametrale Kämme an der Scheibe. Empfängt der Kamm a positive Elektricität, während der andere b abgeleitet ist, so wird die Scheibe nach einem Impuls, der unter diesen Umständen nothwendig ist, mit positiver Elektricität bekleidet. Diese influencirt den Kamm b , lockt negative Elektricität aus ihm hervor, die nun in derselben Weise wirkt, wie wenn sie direct von der Maschine geliefert worden wäre. Ohne Fortschaffung der positiven Elektricität aus dem Stiele des Kammes kann diese Influenz begreiflich nicht wirksam zu Stande kommen, und darum ist die Einsetzung eines ableitenden Drahtes nothwendig.

Da übrigens der Kamm a auch auf der Rückseite der Scheibe positive Elektricität frei macht, so kann der Kamm b auch dort angebracht werden, aber die Rotation ist dann schwächer.

Aehnlich verhält es sich mit der zweiten Scheibe, wenn ihrem Kamme a negative Elektricität zugeführt, und die Hülse ihres Kammes β mit einem ableitenden Draht versehen wird.

Verbindet man nun die Kämme b und β beider Scheiben durch einen Draht, so ist klar, daß die Wirkungen einander unterstützen müssen, indem der eine Kamm die Ableitung für den andern bildet, sobald beide Scheiben rotiren.

Nun kann zwar, wie schon gesagt, die eine Scheibe angehalten werden, ohne dadurch die Rotation der andern sonderlich zu beeinträchtigen, allein dabei ist doch nöthig, daß der festgehaltenen Scheibe Elektricität aus der Maschine

zugeführt werde. Geschieht das nicht, so kommt die andere Scheibe bald zum Stillstand.

Dies beruht wohl darauf, daß z. B. der Kamm β die vom Kamm b empfangene positive Elektricität nur dann gegen die ruhende Scheibe dauernd auszuströmen vermag, wenn dieselbe mit negativer Elektricität bekleidet wird, und das muß also von dem mit der Maschine verbundenen Kamm α aus selbst bei Ruhe der Scheibe stattfinden.

Was diese Ansicht unterstützt, ist der Umstand, daß der Verbindungsdraht zwischen b und β , welcher, während α und α mit der Maschine verbunden sind, sich nur schwach elektrisch erweist, sogleich sehr stark elektrisch wird, sowie man einen der letzteren Kämme von der Maschine abtrennt.

Endlich sey hier nach einer interessanten Abänderung der eben beschriebene Versuche gedacht. Verbindet man nämlich die erste Scheibe direct mit der Maschine durch zwei diametrale Kämme, denen gegenüber man auf der Rückseite dieser Scheibe zwei andere diametrale Kämme aufgestellt hat, welche durch Drähte zu den Kämmen einer zweiten Scheibe führen, so gerathen, nach einem Impuls, beide Scheiben in anhaltende Rotation.

Hier ist es also die *secundäre* Elektricität der ersten Scheibe, welche die zweite in Bewegung setzt. In ähnlicher Weise könnte man eine *dritte* Scheibe durch die *ternäre* Elektricität der zweiten, eine *vierte* durch die *quaternäre* der dritten usw. in Rotation versetzen, könnte also, ideell genommen, fast die ganze Menge der von der Maschine gelieferten Elektricität in mechanische Arbeit verwandeln.

XI.

Aus der Gesammtheit der hier mitgetheilten Thatsachen, die noch lange nicht alle von mir beobachteten umfaßt, wird, glaube ich, zur Genüge hervorgehen, welche Mannigfaltigkeit von verwickelten und zu Theil räthselhaften Erscheinungen mit dem beschriebenen Rotationsphänomen verknüpft ist. Schon jetzt eine vollständige Theorie derselben aufstellen zu wollen, wäre, meiner Meinung nach, ein ver-

gebliches Bemühen. Ich habe deshalb auch keinen Versuch der Art gemacht, sondern mich darauf beschränkt, das Thatsächliche festzustellen und Einzelnes zu erläutern, so weit ich es vermochte.

Dagegen kann ich nicht umhin, hier noch eine Schlussbemerkung anzureihen.

Ohne Widerrede ist das Holtz'sche Rotationsphänomen das kräftigste, welches man bisher durch sg. Reibungselektricität hervorgebracht hat. Dennoch wäre es eine sanguinische Hoffnung, wollte man glauben, es könne damit irgend ein nutzbarer mechanischer Effect erzielt werden. Dafs das nicht möglich sey, ergiebt sich schon aus der Betrachtung, wie klein die hier ins Spiel gesetzte Elektricitätsmenge ist im Vergleich zu der, welche die Volta'sche Batterie entwickelt, mit der man dafsungeachtet, selbst unter Mitwirkung des durch sie erzeugten Magnetismus, doch auch noch nichts Erkleckliches ausgerichtet hat.

Mit um so gröfserem Rechte kann man daher die Behauptung aussprechen, dafs die älteren Rotationsapparate dieser Art noch weniger im Stande waren, eine irgend erhebliche mechanische Kraft zu erzeugen. Franklin freilich wollte an seinem *elektrischen Bratenwender* einen Truthahn braten, aber er *wollte* es nur; nirgends sagt er, dafs er es gethan habe. Hätte er den Versuch gemacht, würde er sich bald von der Erfolglosigkeit desselben überzeugt haben ¹).

1) In Priestley's *History of Electricity*, p. 572 (und daraus in der Uebersetzung von Krünitz, S. 378) wird erzählt, Franklin habe 1748 ein elektrisches Gastmahl gegeben. Dabei sey ein indianischer Hahn durch den elektrischen Schlag getödtet, an den elektrischen Bratenwender gesteckt und an einem durch die elektrische Flasche angemachten Feuer gebraten; dann habe man unter dem Donner einer Entladung der elektrischen Batterie die Gesundheit aller berühmten Elektrisirer in England, Holland, Frankreich und Deutschland aus elektrisirten Pokalen ausgebracht. Vergleicht man aber mit dieser Erzählung die Stelle in Franklin's *Experiments and observations on Electricity* (London 1769, p. 37), aus welcher sie genommen ist, so sieht man sogleich, dafs Priestley aus einem blofsen Scherz, wie er in jener Zeit wohl gestattet war, fälschlich eine Thatsache gemacht hat. Denn Franklin

Die Elektrizitätsmenge, die zur einmaligen Ladung seines Bratenwenders — einer drehbaren Glasscheibe mit einer Belegung von 13 Zoll Durchmesser — erforderlich ist, ist nicht nur an sich eine so geringe, daß sie von der Holtz'schen Maschine wenigstens 30 bis 40 Mal in der Minute geliefert wird, sondern muß auch im Laufe der successiven Entladungen der Scheibe bald auf eine so winzige Gröfse herabsinken, daß sie unmöglich einen bedeutenden mechanischen Nutz-Effect gewähren kann. Was Franklin selbst von der Leistungsfähigkeit seines Apparates anführt, widerspricht dem nicht ¹). Eine horizontale Scheibe, selbst beschwert mit 100 Piastern, auf einer Spitze 20 Mal in der Minute umzudrehen (noch dazu vermuthlich nicht ohne Beihülfe eines anfänglichen Impulses), erfordert nur eine sehr geringe Kraft, die sich nicht messen kann mit der, welche auf horizontaler Axe eine ungefähr gleich große Scheibe und selbst ein halbes Dutzend derselben automatisch zu 300 Umgängen in der Minute zwingt, und zwar ohne Abnahme, so lange es dem Experimentator beliebt. Ueberdies kommt in dem Franklin'schen Apparat die Rotation auf eine so plane Weise durch das Spiel der elektrischen Anziehungen und Abstofsungen zu Stande, daß er heutigen Tages ganz ohne wissenschaftliches Interesse ist ²).

sagt von dem Gastmahl nur *„it is proposed“* und weiterhin: *a turkey, is to be killed, roasted by the electrical jack, etc.*, wogegen Priestley sich erlaubt zu sagen: *a turkey was killed, roasted etc.* Schwerlich dürfte es auch den Gästen einen angenehmen Genuß bereitet haben, den Wein aus elektrisirten Pokalen (d. h. geladenen Leidner Flaschen) zu trinken, sich also einen elektrischen Schlag in den Mund geben zu lassen.

1) Ann. Bd. 132, S. 479.

2) Franklin's Glasscheibe hatte eine Belegung von etwa 117 Quadratzoll auf jeder Seite und wurde ein Mal geladen. Zwei Flaschen, jede von 73, zusammen also von 146 Quadratzoll äußerer Belegung, werden von meiner Holtz'schen Maschine zwischen Kugeln von 10 Linien Durchmesser in *zwei* Zoll Abstand 40 Mal in der Minute geladen, und in *einem* Zoll Abstand sogar 60 Mal. Sie würden also in der halben Stunde, welche der Franklin'sche Versuch dauerte, respective 1200 und 1800 Entladungen geben. Daß eine solche Elektrizitätsmenge eine bei Weitem größere Kraft entwickeln muß als die im »elektrischen Bratenwender« thätige, ist wohl selbstverständlich und würde heutzutage von Franklin selber nicht geläugnet werden. — Mit einem Loth Schießpulver läßt sich nicht so viel ausrichten wie mit einem Centner.

II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg.

(Schluß von S. 411.)

No. 16.

Schwarzer Turmalin von Dekalb, St. Lawrence Co., New-York.

Bruchstück eines großen vielstreifigen, an beiden Enden verbrochenen Krystalls. Er ist hie und da an der Oberfläche mit Schüppchen von weißem Glimmer bekleidet, und feine Klüfte im Innern sind mit demselben dünn überzogen. Im Uebrigen ist das Mineral homogen und frisch. Das Pulver ist dunkelgrau.

V. G. = 3,195.

Das grobe Pulver verliert beim Erhitzen nur eine Spur Feuchtigkeit; setzt man es aber, in Platinfolie gehüllt, einer starken Glühhitze aus, so verwandelt es sich in eine festgesinterte schwarze Masse, wobei es 2,917 Proc. am Gewicht verliert. Das Pulver des geglühten T. ist grünlich grau.

Die Fluorbestimmung gab 0,32 Proc.

Die Eisenoxydulbestimmung im Boraxglas gab 14,5 Proc.

Die Analysen mit kohlensaurem Alkali (a) und (des geglühten) mit Fluorwasserstoffsäure (b) gaben.

	a	b
Kieselsäure	37,07	
Thonerde	30,42	34,31
Eisenoxyd	13,52	14,31
Manganoxydul	0,47	0,56
Magnesia	3,32	3,66
Natron		2,04
Kali		0,30.

Wenn $0,32 \text{ Fl} = 0,44 \text{ Si Fl}^1$, so sind $2,917 = 0,44 = 2,477 \text{ H}^2 \text{ O}$ vorhanden. Die Eisenprobe beweist, daß nur Fe anzunehmen ist.

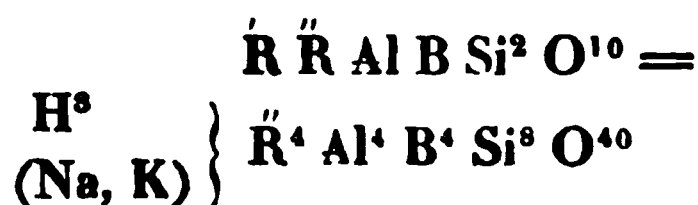
Mittel:

					At.
H ² O	2,48	=	H	0,27	27
K ² O	0,30		K	0,25	0,64
Na ² O	2,04		Na	1,51	6,6
Mg O	3,49		Mg	2,09	8,7
Mn O	0,51		Mn	0,40	0,7
Fe O	12,55		Fe	9,76	17,4
Al O ³	31,86		Al	16,95	31
(B ² O ³)	9,70		B	3,05	27,7
Si O ²	37,07		Si	17,30	62
	<u>100.</u>				

Hier ist

		angenommen
Al : Si	= 1 : 2	= 1 : 2
B : Al	= 1 : 1,1	1 : 1
Ř : Al	= 1 : 1,16	1 : 1
Ř : Ř	= 1 : 3,7	1 : 4

Ist Ř : H = 1 : 3 (gef. = 1 : 3,7), so folgt die Formel eines Drittelsilikats



Berechnung:

K : Na	= 1 : 9	(Mg, Mn) : Fe	= 1 : 2.
3 H	= 3	= H ² O	2,02
0,1 K	= 3,9	K ² O	0,35
0,9 Na	= 20,7	Na ² O	2,05
1,33 Mg	= 32	Mg O	3,99 (Mn O)
2,67 Fe	= 149,3	Fe O	14,38
4 Al	= 218,4	Al O ³	30,76
4 B	= 44	B ² O ³	10,49
8 Si	= 224	Si O ²	35,96
40 O	= 640		<u>100.</u>
	<u>1335,3.</u>		

No. 17. (19.)

Schwarzer Turmalin von Langenbielau.

Schließt der Glühverlust von 2 Proc. 0,4 Fl = 0,55 Si Fl⁴ ein, so ist die Zusammensetzung:

				At.
H ² O	1,45	=	H 0,16	10
K ² O	0,82		K 0,68	1,8
Na ² O	1,93		Na 1,43	6,2
Ca O	0,62		Ca 0,44	1
Mg O	3,65		Mg 2,19	9
Fe O	11,64		Fe 9,05	10
Al O ³	31,63		Al 16,83	30,8
(B ³ O ³)	11,02		B 3,46	31
Si O ²	37,24		Si 17,38	62
	<u>100</u>			

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1$$

$$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 1,18$$

$$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 3,25.$$

Mit Rücksicht darauf, daß dieser T. nicht mehr ganz frisch erscheint, darf man auch für ihn die beiden letzten Proportionen = 1 : 1 und 1 : 3, und demnach die Formel



annehmen.

No. 18. (15.)

Schwarzer Turmalin von Bovey-Tracy in Devonshire.

Durch neue Versuche wurden Fl, Si, Al, Fe, Mn, Mg bestimmt; ferner die Größe des FeO-Gehalts im Boraxglas (bouteillengrün).

Das Fluor ist = 0,45 Proc., entsprechend 0,616 Si Fl⁴. Ist der Glühverlust = 2,09, so sind 1,47 H² O vorhanden.

Fe O gefunden 15,87 und 15,11 Proc. Die Resultate sind:

	Mittel der älteren Analyse	Spätere Analyse.
H ⁺ O		1,74
K ⁺ O	0,65	
Na ⁺ O	1,39	
Ca O	0,50	
Mg O	2,56	2,62
Mn O	—	0,40
Fe O	14,59	13,82
Al O ⁺	33,09	30,22 ¹⁾
Si O ⁺	37,00	37,94 ²⁾

Hiernach ist anzunehmen:

H ⁺ O	1,74	—	H	0,19		19
K ⁺ O	0,65		K	0,54	1,4	5,9
Na ⁺ O	1,39		Na	1,03	4,5	
Ca O	0,50		Ca	0,36	0,9	27,2
Mg O	2,62		Mg	1,57	6,5	
Mn O	0,40		Mn	0,31	0,6	
Fe O	13,82		Fe	10,75	19,2	29,5
Al O ⁺	30,22		Al	16,08		
(B ⁺ O ⁺)	10,72		B	3,37		30
Si O ⁺	37,94		Si	17,70		63
	100.					

angenommen

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,1 \quad 1 : 2$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1 \quad 1 : 1$$

$$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 1,09 \quad 1 : 1$$

$$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 4,6 \quad 1 : 4$$

$$\dot{\text{R}} : \text{H} = 1 : 3,2 \quad 1 : 3$$

Formel.

$$\ddot{\text{R}} \ddot{\text{R}} \text{Al B Si}^+ \text{O}^{10} =$$

$$\left. \begin{array}{c} \text{H}^+ \\ (\text{Na}, \text{K}) \end{array} \right\} \ddot{\text{R}}^+ \text{Al}^+ \text{B}^+ \text{Si}^+ \text{O}^{10}$$

$$\text{K} : \text{Na} = 1 : 3. \quad \text{Mg} (\text{Ca}, \text{Mn}) : \text{Fe} = 1 : 3,$$

1) Direct bestimmt und als rein erkannt.

2) Gelblich, etwas eisenhaltig.

3	H	=	3	=	H ² O	2,00
0,25	K		9,75		K ² O	0,87
0,75	Na		17,25		Na ² O	1,72
	Mg		24		MgO	2,96
3	Fe		168		FeO	16,02
4	Al		218,4		AlO ²	30,44
4	B		44		B ² O ³	10,38
8	Si		224		SiO ²	35,61
40	O		640			100.
			1348,4.			

No. 19.

Schwarzer Turmalin von Krumbach in Steiermark.

Bruchstück eines größeren Krystalls. Dünne Splitter sind blau durchsichtig, und das Pulver ist blaugrau.

V. G. = 3,163.

Beim Glühen sintert das grobe Pulver zu einer dunkelbraunen Masse zusammen.

Die Analysen haben ergeben:

	1.	2.	3.	4.
Si O ²	36,19		36,09	36,46
Al O ²			31,67	32,75
Fe O	12,63	13,62	12,51	12,54
MnO		0,64	0,39	0,48
MgO	2,31		2,49	2,15
CaO	0,35	0,35		0,60
Na ² O		1,43		
K ² O		0,46		
Fl	0,64			
Glühverlust		3,21		

Da 0,64 Fl = 0,87 Si Fl², so sind 2,34 H²O anzunehmen.

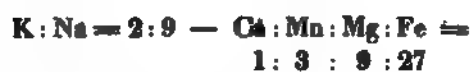
Die Eisenoxydulprobe mit H² SO⁴ im zugeschmolzenen Rohr gab etwa 12 Proc., die mit Borax 13,1 Proc., woraus die Abwesenheit von Fe O² folgt.

Im Mittel enthält also dieser Turmalin:

H ² O	2,34	≡	H	0,26	Δ.	26
K ² O	0,46		K	0,23	1,0	5,6
Na ² O	1,43		Na	1,06	4,6	
CaO	0,40		Ca	0,28	0,7	26,5
MgO	2,32		Mg	1,39	5,8	
MnO	1,50		Mn	1,16	2	
FeO	12,82		Fe	9,97	18	
AlO ²	31,21		Al	17,18		61
(B ² O ³)	10,27		B	2,23		30
SiO ²	35,25		Si	16,91		60,4
	<u>100.</u>					

Es ist also

Al : Si	≡ 1 : 1,95	angenommen	1 : 2
B : Al	≡ 1 : 1		1 : 1
R̄ : Al	≡ 1 : 1,17		1 : 1
R̄ : R̄	≡ 1 : 4,7		1 : 5
R̄ : H	≡ 1 : 4,6		1 : 4.



4	H	= 4	=	H ² O	2,10
0,18	K	=	7,02	K ² O	0,50
0,82	Na	=	18,86	Na ² O	1,52
0,125	Ca	=	5	CaO	0,42
1,125	Mg	=	27	MgO	2,69
0,375	Mn	=	20,6	MnO	1,59
3,375	Fe	=	184	FeO	14,21
5	Al	=	273	AlO ²	30,64
5	B	=	55	B ² O ³	10,44
10	Si	=	280	SiO ²	35,84
50	O	=	800		<u>100.</u>
					1674,48.

Schwarzer Turmalin von Abaschka.

Neue Bestimmungen betreffen Si, Al, Fe, Mn, Mg. Ferner wurde der Fluorgehalt = 0,76 Proc. ermittelt, und das Fe O im Boraxglase in zwei Versuchen = 16,0 und 16,47 Proc. gefunden.

Danach sind die älteren Thonerdebestimmungen etwas zu hoch ausgefallen, denn das Mittel war:

		jetzt
Kieselsäure	35,74	36,19
Thonerde	34,40	30,41
Eisenoxyd	17,16	16,48
Manganoxydul		0,54
Magnesia	1,76	1,88.

Nimmt man die zuletzt erhaltenen Werthe, die früheren Alkalibestimmungen, und berechnet aus 0,76 Fluor 1,04 Si Fl⁴, also 2,15 — 1,04 = 1,11 H² O, das Fe aber ganz und gar als Fe O, so erhält man

H ² O	1,11	=	H	0,12	At.	12
K ² O	0,47		K	0,39	1	4,3
Na ² O	1,02		Na	0,76	3,3	
MgO	1,88		Mg	1,13	4,7	27,2
MnO	0,54		Mn	0,42	0,8	
FeO	15,59		Fe	12,12	21,7	29,6
AlO ³	30,41		Al	16,178		
(B ² O ³)	12,79		B	4,02		36
SiO ²	36,19		Si	16,90		60,3
	100.					

		angenommen
Al : Si = 1 : 2,01		1 : 2
B : Al = 1 : 0,8		1 : 1
Ř : Al = 1 : 1,09		1 : 1
Ř : Ř = 1 : 6,3		1 : 6.

Unter Annahme von Drittelsilikat muß dann

$$H : \overset{\cdot}{R} = 5 : 1$$

seyn.

Indessen beweist die für das B vorhandene Differenz, die etwas zu groß ist, daß es an $\overset{\cdot}{R}$ und wohl auch an $\overset{\cdot}{R}$ fehlt, wie dann die Menge der (nur einmal bestimmten) Alkalien auffallend gering ist. Es dürfte also auch hier wie in anderen T. $\overset{\cdot}{R} : \overset{\cdot\cdot}{R} = 1 : 5$ zu setzen seyn; dann wird $H : \overset{\cdot}{R} = 4 : 1$ (gefunden = 3 : 1).

Formel: $\overset{\cdot}{R} \overset{\cdot\cdot}{R} Al B Si^2 O^{10} =$



Berechnung:

$$K : Na = 1 : 3 \quad Mn : Mg : Fe = 1 : 6 : 28.$$

4 H	=	4	=	H ² O	2,13
0,25 K		9,75		K ² O	0,70
0,75 Na		17,25		Na ² O	1,38
0,143 Mn		7,865		Mn O	0,60
0,857 Mg		20,568		Mg O	2,03
4 Fe		224		Fe O	17,01
5 Al		273		Al O ³	30,33
5 B		55		B ² O ³	10,34
10 Si		280		Si O ²	35,48
50 O		800			100.
		<u>1691,433.</u>			

No. 21 (17).

Schwarzer Turmalin von Andreasberg.

Nach einem neueren Versuch ist der Glühverlust = 2,70 Proc., der Fluorgehalt = 0,85 Proc.

$$2,70 - 1,16 Si Fl^4 = 1,54 H^2 O.$$

A. Mitscherlich bestimmte 17,14 und 17,29 Fe O. Meine Versuche geben im Mittel 19,33 Fe O³ = 17,40 Fe O.

A. Stromeyer hat vor längerer Zeit aus diesem T.
8,47 — 8,83 B²O³ erhalten.

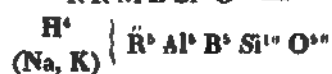
Seine Zusammensetzung ist:

			At.	
H ² O	= 1,54	= H	0,17	
K ² O	0,58	K	0,48	1,2
Na ² O	1,36	Na	1,01	4,1
CaO	0,72	Ca	0,51	1,3
MgO	0,78	Mg	0,47	2,0
MnO	0,11	Mn	0,08	0,1
FeO	17,40	Fe	13,68	24,4
AlO ³	30,34	Al	16,14	29,6
(B ² O ³)	11,11	B	3,50	32
SiO ²	36,06	Si	15,83	60
	<u>100.</u>			

Also:

$$\begin{aligned}
 \text{Al} : \text{Si} &= 1 : 2,03 & \text{angenommen} & 1 : 2 \\
 \text{B} : \text{Al} &= 1,08 : 1 & & 1 : 1 \\
 \ddot{\text{R}} : \text{Al} &= 1 : 1,06 & & 1 : 1 \\
 \ddot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} &= 1 : 4,96 & & 1 : 5.
 \end{aligned}$$

Der T. von Andreasberg ist also



$$\text{K} : \text{Na} = 1 : 4 \quad \text{Ca} : \text{Mg} : \text{Fe} = 2 : 3 : 35.$$

4	H	=	4	=	H ² O	2,11
0,2	K		7,8		K ² O	0,55
0,8	Na		18,4		Na ² O	1,46
0,25	Ca		III		CaO	0,82
0,375	Mg		II		MgO	0,88
4,375	Fe		245		FeO	18,51
5	Al		273		AlO ³	30,14
5	B		55		B ² O ³	10,28
10	Si		280		SiO ²	35,25
50	O		800			<u>100.</u>
			<u>1702,2.</u>			

Die Turmaline No. 1 bis 21 charakterisiren sich durch das Verhältniß der zweiwerthigen Elemente (Mg, Fe) zum sechswerthigen Aluminium, welches das von 1 : 1 ist. Die ihnen allen zugeschriebene Formel



bedingt aber auch dasselbe Verhältniß zwischen den ein- und zweiwerthigen, $\overset{\cdot}{R} : \overset{\cdot\cdot}{R} = 1 : 1$. Das erstere ist in den Analysen mit voller Sicherheit zu erkennen. Gilt gleiches aber auch für das letztere?

Zur Beurtheilung dieser Frage muß man sich daran erinnern, daß die einwerthigen Elemente der Turmalinmischung einerseits aus den Alkalimetallen Na und K, andererseits aus dem H des chemisch gebundenen Wassers bestehen, und ich darf behaupten, daß ihre Bestimmung kaum jemals genau ausfallen kann. Man wird dies für Kali- und Natriummengen, die kaum 2 Proc. betragen, ohne weiteres zugeben, noch mehr aber für das Wasser, dessen Menge auf dem immer ermittelten Glühverlust und dem nicht immer bestimmten Fluor beruht. Welchen Werth haben solche Fluorbestimmungen, und was beweist, daß der Glühverlust, als aus H^2O und SiF_4 hervorgehend, alles Fluor in sich schließt? Da das Fluor im T. doch ursprünglich nicht einzig und allein an Si gebunden ist, so mag der Vorgang beim Glühen viel verwickelter seyn, in keinem Fall giebt es ein Mittel, die Menge des Wassers genau zu bestimmen. Unter diesen Umständen halte ich es schon für genügend, daß die Hälfte der Analysen das Atomverhältniß $H + \overset{\cdot}{R} : \overset{\cdot\cdot}{R}$ evident $= 1 : 1$ giebt (No. 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 13, 15, 17, 18), mehre ihm nahe kommen und nur wenige entschieden abweichen, wie z. B.

$$\text{No. 6} = 1,45 : 1$$

$$12 = 1 : 1,6$$

$$14 = 1 : 1,4$$

$$20 = 1 : 1,67.$$

Und dabei ist immer vorausgesetzt, daß die Bestimmung von Ca, Mg, Fe, Mn genau sey.

Fehlen uns die Mittel, das Verhältniß zwischen dem Wasserstoff und den Alkalimetallen genau zu bestimmen, so müssen die Analysen doch mehr Aufschluß geben über dasjenige, welches zwischen letzteren und den zweiwerthigen Elementen (Ca, Mg, Mn, Fe) obwaltet. Hier können nur mangelhafte Methoden und Arbeiten irre führen. Im Folgenden sind die gefundenen Verhältnisse zusammengestellt.

(Na, K) : R	
No. 17	1 : 3,25
6	1 : 3,37
16	1 : 3,7
2	1 : 3,9
4	1 : 4,0
8	1 : 4,3
3	1 : 4,5
18	1 : 4,6
19	1 : 4,7
7	1 : 4,8
21	1 : 4,96
11	1 : 5,2
9 u. 15	1 : 5,3
13	1 : 5,6
14	1 : 5,7
10	1 : 5,8
20	1 : 6,3
5	1 : 6,4
12	1 : 7,7.

Aus dieser Reihe folgt wenigstens mit Gewißheit, daß $R : R$ bei diesen T. variiert; wenn ich aber in den speciellen Formeln der einzelnen T. nur die Verhältnisse

1 : 4 1 : 5 1 : 6

und demgemäß

$H : (Na, K) = 3 : 1$ 4 : 1 5 : 1

angenommen habe, so will ich doch geru zugeben, daß solche Annahmen in manchen Fällen willkürlich erscheinen, und daß zwischen H und den Alkalimetallen als gleichwerthigen Elementen vielfache Wechsel stattfinden können.

No. 22. (18.)

Schwarzer Turmalin von Saar.

Neue Bestimmungen wurden gemacht von Fluor, Borsäure, Eisen, Mangan, Magnesia, Kieselsäure und Thonerde, von denen die letzte durch Zufall verloren ging.

Fluor	0,41
Kieselsäure	35,74
Borsäure	11,64
Eisenoxyd	14,15 = Fe O 12,73
Manganoxydul	0,28
Magnesia	1,48

Das Boraxglas war gelbgrün; es wurden 14,8 Fe O gefunden, was wenigstens beweist, daß kein Eisenoxyd vorhanden ist.

Die früheren Resultate hinsichtlich dieser Bestandtheile waren:

	a	b.	c.
Kieselsäure	36,82	35,78	
Thonerde	36,02	35,70	34,67
Eisenoxydul	13,31	14,06	13,41
Manganoxydul			
Magnesia		1,55	1,52

$$0,41 \text{ Fl} = 0,56 \text{ Si Fl}^4$$

$$1,82 - 0,56 = 1,26 \text{ H}^2 \text{ O}.$$

	Mittel:		At.	
H ² O	1,26	= H	0,14	14
K ² O	0,09	K	0,08	0,2
Na ² O	0,93	Na	0,73	3,2
Mg O	1,52	Mg	0,93	3,9
Mn O	0,28	Mn	0,22	0,4
Fe O	13,17	Fe	10,24	18,3
Al O ³	35,46	Al	18,86	34,5
B ² O ³	11,64	B	3,66	36
Si O ²	36,11	Si	16,85	60,2
	100,51.			

Das Atomverhältniss Al : Si ist hier = 1 : 1,745.

nach α ist es = 1 : 1,75

" b " = 1 : 1,70

Der kleinste Al-Gehalt (c) und der grösste Si-Gehalt (α)
geben es

$$= 1 : 1,8.$$

Ferner ist

$$B : Al = 1 : 0,96 = 1,04 : 1$$

$$\ddot{R} : Al = 1 : 1,5$$

$$\acute{R} : \ddot{R} = 1 : 6,6$$

Im Vergleich zu allen anderen Eisen-Turmalinen finden sich hier so geringe Mengen K und Na, und ein so hoher Thonerdegehalt, dass sie Zweifel an der Richtigkeit erwecken. Bei Mangel an Material liessen sich dieselben faktisch nicht heben, wir gestatten uns deshalb eine kleine Correction und nehmen an:

$$Al : Si = 1 : 2$$

$$B : Al = 1 : 1$$

$$\ddot{R} : Al = 1 : 1,5$$

$$\acute{R} : \ddot{R} = 1 : 2.$$

Dann muss $H : \acute{R} = 4 : 1$ seyn und die Formel

$$\acute{R}^4 \ddot{R}^3 Al^3 B^1 Si^6 O^{30} =$$

$$\text{III} \quad \left. \begin{array}{l} \\ (Na, K) \end{array} \right\} \ddot{R}^3 Al^3 B^1 Si^6 O^{30} = 6 \acute{R}^4 Si O^3$$

Berechnung

$$K : Na = 1 : 16 \quad Mg : Fe (Mn) = 1 : 5.$$

$$4 H = 4 \quad = \quad H^4 O \quad 3,68$$

$$0,06 K = 2,34 \quad K^2 O \quad 0,29$$

$$0,94 Na = 21,62 \quad Na^2 O \quad 3,00$$

$$0,33 Mg = 8 \quad Mg O \quad 1,37$$

$$1,66 Fe = 93,33 \quad Fe O \quad 12,32$$

$$3 Al = 163,8 \quad Al O^3 \quad 31,60$$

$$3 B = 33 \quad B^2 O^3 \quad 10,78$$

$$6 Si = 168 \quad Si O^3 \quad 36,96$$

$$30 O = 480 \quad \underline{100}$$

$$\underline{974,09.}$$

No. 23. (21.)

Blauer (blauschwarzer) Turmalin von Sarapulsk bei Mursinsk.

Fluorbestimmung. Die Menge des Fluors ist = 0,80 Proc.

Glühverlust. Ein neuer Versuch in Platinfolie ergab 2,91 Proc. Das grobe Pulver war stark gesintert und hatte seine blaugraue Farbe mit einer grauen vertauscht. Einzelne Partikel erschienen fast weiß.

Da $0,8\text{Fl} = 1,1\text{SiFl}^4$, so sind $2,91 - 1,1 = 1,81\text{H}^2\text{O}$ entwichen.

Bestimmung von Al, Fe, Mn, Mg.

<i>a.</i> im ungeglühten Min.		<i>b.</i> im geglühten Min.		Mittel
AlO^3	30,46		32,60	
FeO^3	11,47 = FeO 10,32	11,43 = FeO 10,29		10,30
MnO	2,60	2,77		2,68
MgO	1,09 .	1,03		1,06.

Eisenbestimmung. A. Mitscherlich hatte 7,54 bis 7,65 Proc. FeO gefunden. Danach könnten 2,95 FeO^3 vorhanden seyn.

Zwei Boraxproben (braungelbes Glas) ergaben 12,5 und 11,7 Proc. FeO und hiernach glaube ich, daß Eisenoxyd nicht oder in nur sehr geringer Menge vorhanden seyn kann.

Die Alkalibestimmung ist nicht wiederholt, aber es muß bemerkt werden, daß das Natron etwas Lithion einschließt.

Die hauptsächliche Differenz fällt der Thonerde zur Last, die früher im Mittel zu 36,17 Proc. direct bestimmt wurde. Auch jetzt wurden nahe kommende Größen, nämlich

in *a* 34,46 in *b* 35,31

erhalten.

Nachstehend die procentische Zusammensetzung des Ammoniakniederschlags beider Analysen, wobei die AlO^3 nach dem Glühen nochmals ausgewaschen war.

	a.	b.
Si O ²	1,59	
Mg O	1,83	2,06
Mn ² O ⁴	6,13	6,45
Fe O ₂	25,18	24,50
Al O ³	69,84 ¹⁾	73,07
	<u>104,57</u>	<u>106,08.</u>

Hiernach darf für den T. von Sarapulsk folgende Zusammensetzung angenommen werden:

			At.	
H ² O	1,81	=	H 0,20	20
K ² O	0,33		K 0,28	0,7
Na ² O (Li)	2,37		Na 1,76	8,0
Mg O	1,06		Mg 0,63	2,6
Mn O	2,68		Mn 2,08	3,8
Fe O	10,30		Fe 8,01	14,3
Al O ³	31,53		Al 16,77	30,8
(B ³ O ³)	11,62		B 3,31	30
Si O ²	38,30		Si 17,90	64
	<u>100.</u>			

Es sind also die At. von

Al : Si	= 1 : 2,06	= 1 : 2
B : Al	= 1 : 1	1 : 1
Ř : Al	= 1 : 1,54	1 : 1,5
Ř : Ř	= 1 : 2,4	1 : 2

Ein Drittelsilikat erheischt dann

$$\dot{R} : H = 1 : 4.$$

Formel des vorigen.

1) Abermals aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt = 69,0.

K : Na = 1 : 11. Mg : Mn : Fe = 2 : 3 : 11.

4 H	= 4	= H ⁺ O	3,68
$\frac{1}{2}$ K	3,25	K ⁺ O	6,40
$\frac{1}{2}$ Na	21,02	Na ⁺ O	2,90
$\frac{1}{2}$ Mg	6	Mg O	1,03
$\frac{1}{2}$ Mn	20,63	Mn O	2,73
$\frac{1}{2}$ Fe	77	Fe O	10,14
3 Al	163,8	Al O ⁺	31,51
3 B	33	B ⁺ O ⁺	10,75
6 Si	168	Si O ⁺	36,86
30 O	480		100.
	<u>976,75.</u>		

No. 24.

Blauer Turmalin von Goschen, Massachusetts

Bruchstück eines größeren Krystalls; die Masse scheinbar sehr rein, an dünnen Kanten blau durchscheinend. Pulver graublau.

V.-G. = 3,203.

Durch starkes Glühen sintert er sehr zusammen, wird dunkelbraun und verliert 3,33 Proc. Durch längeres Erhitzen tritt wieder eine Gewichtszunahme ein, wohl in Folge der Oxydation von Eisenoxydul; der Verlust betrug dann nur 2,98 Proc.

Analysen: 1, 2 und 3 mit kohlensaurem Natron; 4. des geglühten mit Fluorwasserstoffsäure, auf ungeglühten berechnet; 5. Bestimmung des Eisenoxyduls im Boraxglas.

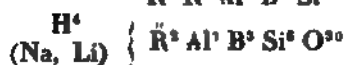
	1.	2.	3.	4.	5.
Borsäure		10,65			
Kieselsäure	36,13	36,13	36,40		
Thonerde	33,60	32,87	33,57		
Eisenoxyd	13,09	13,38			FeO 13,87
Manganoxydul	1,20	1,40	1,15		14,02
Magnesia	0,51	0,70	0,68		
Lithion				0,84	
Natron				1,75	
Kali				0,40	
Fluor			0,82		

Besteht der Glühverlust aus Wasser und Fluorkiesel, so sind $0,82 \text{ Fl} = 1,12 \text{ Si Fl}$ und es bleiben für Wasser $3,33 - 1,12 = 2,21 \text{ Proc.}$ Das Mittel ist dann

					At.
Wasser	2,21	=	H	0,245	24,5
Kali	0,40		K	0,332	0,85
Natron	1,75		Na	1,3	5,65
Lithion	0,84		Li	0,392	5,6
Magnesia	0,63		Mg	0,38	1,6
Manganoxydul	1,25		Mn	0,97	1,8
Eisenoxydul	11,95		Fe	9,29	16,6
Thonerde	33,35		Al	17,74	32,5
Borsäure	10,65		B	3,35	30,5
Kieselsäure	36,22		Si	16,90	60,4
	99,25				

Hier ist das Atomverhältniß

Al : Si	= 1 : 1,84	= 1 : 2	angenommen
B : Al	= 1 : 1,07	1 : 1	
R : Si	= 1 : 3,0	1 : 3	
R : Al	= 1 : 1,6	1 : 1,5	
R : R	= 1 : 1,67	1 : 2	



4 H	= 4,0	=	H ² O	3,50
$\frac{1}{19}$ K	2,6		K ² O	0,32
$\frac{7}{23}$ Na	10,7		Na ² O	1,49
$\frac{7}{75}$ Li	3,3		Li ² O	0,72
$\frac{1}{24}$ Mg	4		Mg O	0,68
$\frac{1}{55}$ Mn	9,2		Mn O	1,22
$\frac{3}{56}$ Fe	93,3		Fe O	12,35
3 Al	163,8		Al ³ O ³	31,67
3 B	33		B ³ O ³	11,01
6 Si	168		Si O ³	37,04
30 O	480			100.
	971,9.			

No. 25.

Schwarzer Turmalin (Eisen-Turmalin) von S. Pietro auf Elba.

Dünne glänzende Prismen, in feinen Splittern theils grünlich, theils bräunlich durchscheinend. Geben ein grobes Pulver.

Glühverlust = 2,54 Proc.

Fluor = 0,47 Proc. = 0,64 Si F¹.

a) Analyse mit kohlensaurem Natron; b) mit Fluorwasserstoffsäure.

	a	b
Si O ²	37,14	
Al O ²	34,00	34,30
Fe O	10,52	
Mn O	2,00	1,76
Mg O	1,72	1,64
Li ² O		0,32
Na ² O		2,50
K ² O		0,75

Hieraus folgt:

H ² O	1,90	= H	0,21		At.
K ² O	0,75	K	0,62	1,6	
Na ² O	2,30	Na	1,70	7,4	II
Li ² O	0,32	Li	0,13	2,0	
Mg O	1,68	Mg	1,01	4,2	
Mn O	1,87	Mn	1,45	2,6	21,4
Fe O	10,52	Fe	8,18	14,6	
Al O ²	34,15	Al	18,17		33
(B ² O ³)	9,37	B	2,95		27
Si O ²	37,14	Si	17,33		62
	100				

angenommen

Al : Si	= 1 : 1,87	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,2	1 : 1
Ř : Al	= 1 : 1,5	1 : 1,5
Ř : Ř	= 1 : 1,95	1 : 2.

Formel des vorigen.



4 H	=	4	=	H ² O	3,70
$\frac{1}{2}$ K		6,5		K ² O	0,80
$\frac{1}{2}$ Na		15,33		Na ² O	2,12
$\frac{1}{2}$ Li		1,16		Li ² O	0,26
$\frac{1}{2}$ Mg		0		Mg O	1,55
$\frac{1}{2}$ Mn		13,75		Mn O	1,83
$\frac{1}{2}$ Fe		77		Fe O	10,19
3 Al		163,8		Al O ³	31,68
3 B		33		B ² O ³	10,81
6 Si		168		Si O ²	37,06
30 O		480			100
		971,54			

No. 25 a.

Dunkler Tormalin (Magnesia-Eisen-Tormalin) von Elba.

Lose Krystallbruchstücke, dicke Prismen, zum Theil grün oder braun durchscheinend, im Ganzen den früher (No. 22) analysirten ähnlich.

Glühverlust = 3,34 Proc.

Fluor = 0,98 Proc. = 1,34 Si Fl⁴

Fe O im Boraxglas = 6,5 Proc.

Unter Annahme des früher gefundenen Alkaligehalts ist die Zusammensetzung:

				At.
H ² O	7,00	=	H	0,22
K ² O	0,88		K	0,31
(Li) Na ² O	2,04		Na	1,51
Ca O	0,30		Ca	0,21
Mg O	4,30		Mg	2,58
Mn O	3,59		Mn	2,78
Fe O	5,43		Fe	4,22
Al O ³	33,19		Al	17,66
(B ² O ³)	10,53		B	3,31
Si O ²	38,24		Si	17,18
	100			

7,4
23,8
32,3
30
61,3

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,9$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,1$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1 : 1,36$$

$$\text{R} : \text{R} = 1 : 3,2$$

Die Analyse stimmt nicht mit der einer anderen Abänderung überein. Die geglühte Masse zeigte deutlich, daß die Substanz zum Theil Magnesia-Eisen-Turmalin war, denn dieser war zu einer schwarzen Masse geschmolzen oder gesintert. Dazwischen aber befanden sich zahlreiche weiße Parthien, wie sie der hellgrüne Turmalin von Elba liefert.

Die Turmaline No. 22 bis 25, sämtlich Eisen-Turmaline, unterscheiden sich von den vorhergehenden durch das Atomverhältniß

$$\text{R} : \text{Al} = 2 : 3,$$

welches sich auch dann noch deutlich ergeben würde, wenn der Thonerdegehalt hier und da etwas zu hoch ausgefallen seyn sollte. Da $\text{Al} : \text{Si}$ auch hier $= 1 : 2$ ist, so muß $\text{R} : \text{Si} = 1 : 3$ und nicht wie früher $= 1 : 2$ seyn, was sämtliche Analysen zweifellos darthun.

Als Drittsilikate müssen diese vier Abänderungen durch



bezeichnet werden, d. h. es muß (H, K, Na, Li) : $\text{R} = 5 : 2$ seyn. In den Analysen fehlt es nun immer an den einwerthigen Elementen, höchstens stellt sich das Verhältniß $2 : 1$ heraus. Dieser Umstand darf aber, wie ich glaube, nicht hindern, diese vier Turmaline gleich allen anderen als Drittsilikate zu betrachten, wenn man dabei berücksichtigt, daß sowohl die Angriffe, welchen ein Silikat auf seiner Lagerstätte ausgesetzt ist, als auch die Analyse einen Verlust an den einwerthigen Elementen zur Folge haben.

No. 26. (23.)

Grüner Turmalin von Elba.

Nur eine Kieselsäurebestimmung bei Gelegenheit der früheren Untersuchung, überhaupt die genaue Feststellung des Atomverhältnisses der Hauptbestandtheile machte neue Versuche nöthig. Hierbei wurde das Fluor direkt = 0,50 Proc. bestimmt. Ferner ergaben zwei Versuche mit dem fast farblosen Boraxglas 1,86 und 1,66 Proc. Fe O. Kalk fand sich gar nicht, dagegen $2\frac{1}{2}$ Proc. mehr Thonerde, so daß es scheint, als sey in den älteren Analysen der Rest derselben beim Fe, Mn, Mg geblieben und auch der Kalkniederschlag nichts als Thonerde gewesen.

Das Resultat der neuen Versuche ist:

Kieselsäure	37,74
Thonerde	41,89
Eisenoxyd	1,65 = Fe O 1,385
Manganoxydul	2,51
Magnesia	0,41

Wenn 0,5 Fluor = 0,68 Si Fl⁴, und der Glühverlust dieses T. = 3,28 Proc., so sind $3,28 - 0,68 = 2,6$ H² O vorhanden.

Setzen wir die Alkalien der früheren Analyse in die neue, so erhalten wir:

H ² O	2,60	=	H	0,29		At.
K ² O	0,34		K	0,28	0,7	29
Na ² O	2,40		Na	1,78	7,7	13,3
Li ² O	0,74		Li	0,345	1,9	
Mg O	0,41		Mg	0,246	1,0	6,4
Fe O	1,38		Fe	1,07	1,9	
Mn O	2,51		Mn	1,945	3,5	40,8
Al O ³	41,89		Al	22,28		
(B ² O ³)	9,99		B	3,14		28,5
Si O ²	37,74		Si	17,61		68
	<u>100.</u>					

Hier ist:

Al : Si = 1 : 1,5	angenommen 1 : 1,5
B : Al = 1 : 1,4	1 : 1,5
R̄ : Al = 1 : 6,5	1 : 6
R̄ : R̄ = 1 : 2,08	1 : 2

Bei Annahme eines Drittsilikats muß H : R̄ = 1 : 1 seyn.

Hieraus folgt für diesen T. die Formel



oder speciell:



Berechnung.



2 H	= 2	= H ⁺ O	1,26
0,11 K	4,3	K ⁺ O	0,36
1,12 Na	25,76	Na ⁺ O	2,42
0,77 Li	5,4	Li O	0,80
0,15 Mg	3,6	Mg O	0,43
0,31 Fe	17,36	Fe O	1,56
0,54 Mn	29,7	Mn O	2,67
6 Al	327,6	Al O ⁺	43,00
4 B	44	B ⁺ O ⁺	9,78
9 Si	252	Si O ⁺	37,72
45 O	720		100.
	<u>1431,72.</u>		

No. 27. (29.)

Rother Turmalin von Schaitansk.

Der Glühverlust = 3,45 liegt sehr nahe dem des rothen Turmalins von Elba. Unter Annahme von 0,7 Proc. Fluor = 0,96 Si Fl⁺ kommen 3,45 - 0,96 = 2,49 H⁺ O in Rechnung.

				At.	
H ⁺ O	2,49	=	H	0,27	27
K ⁺ O	0,21		K	0,17	0,4
Na ⁺ O	1,53		Na	1,135	5,0
Li ⁺ O	0,48		Li	0,224	3,2
Ca O	0,62		Ca	0,44	1,0
Mg O	1,62		Mg	0,74	3,0
Mn O	1,53		Mn	1,19	2,0
Al O ⁺	43,97		Al	23,39	42,9
(B ⁺ O ⁺)	9,29		B	2,92	26,6
Si O ⁺	38,26		Si	17,86	63,8
	<u>100.</u>				

Hier ist:

		angenommen
Al : Si = 1	: 1,49	1 : 1,5
B : Al = 1	: 1,6	1 : 1,5
R̄ : R̄ = 1,4 : 1		1,33 : 1

R̄ = 2R̄ gesetzt,

R̄ : Al = 1	: 2,08	1 : 2.
-------------	--------	--------

Dann muß H : R = 1 : 1 seyn.

Formel:



3 H	= 3	=	H ⁺ O	1,93
$\frac{1}{11}$ K	1,86		K ⁺ O	0,16
$\frac{1}{3}$ Na	13,14		Na ⁺ O	1,26
$\frac{2}{11}$ Li	2,67		Li ⁺ O	0,41
$\frac{1}{3}$ Ca	6,66		Ca O	0,66
$\frac{1}{3}$ Mg	12		Mg O	1,43
$\frac{1}{3}$ Mn	18,33		Mn O	1,69
6 Al	327,6		Al O ⁺	43,93
4 B	44		B ⁺ O ⁺	10,00
9 Si	252		Si O ⁺	38,53
45 O	720			<u>100.</u>
	<u>1401,26.</u>			

No. 28. (23.)

Rother Turmalin von Paris in Maine.

In dieser Abänderung wurden neu bestimmt: 1) das Fluor; 2) die Borsäure; 3) die übrigen Bestandtheile mit Ausnahme der Alkalien.

Aus den gefundenen 1,18 Proc. Fluor (aus einem Ca Fl^2 berechnet, dessen Ca besonders ermittelt wurde) berechnen sich 1,61 Si Fl^4 , und folglich $3,61 - 1,61 = 2,00 \text{ H}^2 \text{ O}$.

Das Resultat der neuen Versuche ist:

Fluor	1,18
Wasser	2,00
Kieselsäure	37,27
Borsäure	9,975
Thonerde	41,58
Manganoxydul	1,94
Magnesia	0,39
Kalk	0,45.

Fügt man das Mittel der früheren Si-, Al- und Alkali-bestimmungen hinzu, so enthält dieser Turmalin:

				At.
$\text{H}^2 \text{ O}$	2,00	—	H 0,22	22
$\text{K}^2 \text{ O}$	0,68		K 0,565	1,4
$\text{Na}^2 \text{ O}$	2,60		Na 1,93	8,4
$\text{Li}^2 \text{ O}$	1,17		Li 0,546	7,8
Ca O	0,45		Ca 0,32	0,8
Mg O	0,39		Mg 0,23	1,0
Mn O	1,94		Mn 1,50	2,7
Al O^3	42,63		Al 22,68	41,5
$(\text{B}^2 \text{ O}^3)$	9,975		B 3,135	28,5
Si O^2	38,19		Si 17,82	63,7
	100,02.			

Hier ist:

	angenommen
$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,53$	1 : 1,5
$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,46$	1 : 1,5
$\text{K} : \text{R} = 1 : 4$	1 : 4

Formel:



Berechnung:



6 H =	6,0	=	H ⁺ O	1,92
0,3 K	11,7		K ⁺ O	0,50
1,85 Na	42,55		Na ⁺ O	2,04
1,85 Li	12,95		Li ⁺ O	1,00
0,2 Ca	8		Ca O	0,40
0,2 Mg	4,8		Mg O	0,28
0,6 Mn	33,0		Mn O	1,52
12 Al	655,2		Al O ³	43,86
8 B	88		B ⁺ O ³	10,00
16 Si	304		Si O ²	38,48
90 O	1440			100.
	2806,2.			

No. 29. (30.)

Rother Turmalin von Rozena.

Da dieser T. wahrscheinlich schon eine anfangende Veränderung in Lepidolith erfahren hat, so mag eine Discussion der früheren Resultate genügen.

Er verlor beim Glühen im Mittel 3,76 und gab 1,19 Proc. Fluor, so daß 2,57 H⁺ O in Rechnung kommen und die Zusammensetzung ist:

				At.
H ⁺ O	2,57	=	H	0,28
K ⁺ O	2,17		K	1,80
Na ⁺ O	1,37		Na	1,02
Li ⁺ O	0,41		Li	0,19
Mg O	0,61		Mg	0,36
Mn O	0,95		Mn	0,73
Al O ³	41,83		Al	22,25
(B ⁺ O ³)	8,93		B	2,00
Si O ²	41,16		Si	19,21
	100.			

At.

4,6

4,4

2,7

1,5

1,4

41

26

68

11,7

2,9

Hier ist

$$\begin{aligned} \text{Al : Si} &= 1 : 1,66 \quad 1 : 1,5 \\ \text{B : Al} &= 1 : 1,56 \quad 1 : 1,5 \\ \ddot{\text{R}} : \text{Al} &= 1 : 14 \quad 1 : 12 \\ \ddot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} &= 4 : 1 \quad 4 : 1. \end{aligned}$$

Wenn man diese Verhältnisse annimmt, so ist der T. von Rozema



$$\text{K : Na : Li} = 3 : 3 : 2$$

$$\text{Mg : Mn} = 1 : 1.$$

6 H	—	6	—	H ⁺ O	1,91
1,5 K		58,5		K ⁺ O	2,49
1,5 Na		34,5		Na ⁺ O	1,64
Li		7		Li O	0,53
0,5 Mg		12		Mg O	0,71
0,5 Mn		27,5		Mn O	1,25
12 Al		655,2		Al O ³	43,46
8 B		88		B ³ O ³	9,98
18 Si		504		Si O ³	38,13
90 O		1440			100.
		2632,7.			

No. 30 (27).

Farbloser (röthlicher) Turmalin von Elba.

a. Bestimmung von Fl, Si, Al, Mg, Mn.

$$\begin{aligned} 4,027 &= 0,058 \text{ Ca Fl}^2 = \text{Fl } 0,02826 \\ &1,548 \text{ Si O}^2 \\ &1,756 \text{ Al O}^3 \\ &0,04 \text{ Mn}^2 \text{ O}^4 \\ &0,0079 \text{ Mg O.} \end{aligned}$$

b. Bestimmung des B.

$$3,23 = 1,107 \text{ K B Fl}^4 = 0,307414 \text{ B}^3 \text{ O}^3.$$

In 100:

		Mittel der früheren Versuche	Mittel beider
Fl	0,70		
Si O ²	38,44	39,27	38,85
B ² O ³	9,52	7,87	
Al O ³	43,68	44,41	44,05
Mn O	0,92	0,58	
Mg O	0,20	0,78	
		Li ² O 1,22	
		Na ² O 2,00	
		K ² O 1,30.	

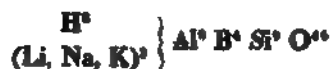
Der Glühverlust war = 3,37 Proc. Da 0,7 Fl = 0,96 Si Fl⁴, so bleiben für H² O 2,41, und die Zusammensetzung ist:

				At.	
H ² O	2,41	=	H	0,268	26,8
K ² O	1,30		K	1,08	2,8
Na ² O	2,00		Na	1,48	6,5
Li ² O	1,22		Li	0,57	8,1
Mg O	0,20		Mg	0,12	0,5
Mn O	0,92		Mn	0,71	1,3
Al O ³	44,05		Al	23,43	42,9
(B ² O ³)	9,52		B	2,99	27,2
Si O ²	38,85		Si	18,13	64,8
	100,47.				

Also

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,51	1 : 1,5
B : Al	= 1 : 1,57	1 : 1,5
R ² : Al	= 1 : 2,04	1 : 2
R : Si	= 1 : 3,09	1 : 3
R : H	= 1 : 1,28	1 : 1.

Formel:



1) Einschließlich R = 2 R.

Nach der Analyse ist:



3 H	= 3	= H ² O	1,92
$\frac{1}{19}$ K	16,25	K ² O	1,40
$\frac{1}{23}$ Na	10,166	Na ² O	1,84
$\frac{1}{7}$ Li	8,75	Li ² O	1,34
$\frac{1}{24}$ Mg	2	Mg O	0,24
$\frac{1}{55}$ Mn	9,166	Mn O	0,84
6 Al	327,6	Al O ³	43,92
4 B	44	B ² O ³	9,98
9 Si	252	Si O ²	38,52
45 O	720		100.
			1401,932.

Die Rechnung stimmt, wie man sieht, mit den Analysen sehr gut überein. Wenn letztere durch ein Mehr von 0,5 Proc. chemisch gebundenen Wassers abweichen, so muß man bedenken, daß dessen Menge unter der Voraussetzung gefunden ist, daß beim Glühen außerdem nur Fluorkiesel entweicht.

Das Atomverhältniß $B : Si = 4 : 9$ möchte man vielleicht einfacher, $= 1 : 2$ erwarten. Hierzu ist aber zu bemerken, daß dies Verhältniß auf $38,5 Si O^2$ $11,2 B^2 O^3$ bedingt. Nun hat die ältere Borsäurebestimmung allerdings nur 7,06 Proc. ergeben, die Wiederholung aber nach einer bessern Methode, wobei $2\frac{1}{2}$ Proc. mehr erhalten wurden, zeigt, wie gegründet die Zweifel waren, welche ich schon damals gegen die directe Borbestimmung äußerte ¹⁾.

Die Turmaline No. 26 bis 30 bilden die zweite Abtheilung der Gruppe, in welcher $Al : Si = 2 : 3$ ist. Die Analysen stellen diese Proportion mit großer Schärfe fest (wobei der T. von Rozena natürlich nicht in Anschlag kommen kann).

1) A. u. O. Bd. 80, S. 466.

Qualitativ weichen diese farblosen, grünlichen, röthlichen oder rothen durchsichtigen T. dadurch von den übrigen ab, daß sie *eisensfrei* und wesentlich lithionhaltig¹⁾ sind. Bloss der grünliche Turmalin von Elba enthält 1 Proc. Eisen.

Ganz besonders aber zeichnet sich diese Abtheilung durch das Zurücktreten der zweiwerthigen Elemente aus. In der ersten Abtheilung fand das Umgekehrte statt, auf 1 At. der Alkalimetalle kamen 2 bis 6 At. der \ddot{R} , während wir hier haben:

$$\begin{array}{rcl} & (K, Na, Li) : \ddot{R} & \\ \text{in No. 27} & = 1,4 : 1 & \\ 26 & = 2 : 1 & \\ 28, 29 & = 4 : 1 & \\ 30 & = 9,7 : 1. & \end{array}$$

Man könnte sie deshalb *Alkali-Turmaline* nennen.

Wo die Borsäure direct bestimmt wurde (in No. 28 und 30), ergibt sich $B : Al = 2 : 3$, und dasselbe Verhältniß folgt auch für die übrigen, wo jene aus der Differenz ermittelt wurde.

Verwandelt man die stets kleine Menge der zweiwerthigen (Mn, Mg etc.) in ihr Aeq. einwerthiger Elemente, und bezeichnet sie mit \dot{R} , so hat man

$$\begin{array}{rcl} & \dot{R} : Al & \\ \text{No. 28} & = 1 : 1,5 & \\ 26 & = 1 : 1,6 & \\ 27, 30 & = 1 : 2 & \\ 29 & = 1 : 2,3. & \end{array}$$

In früheren Zeiten würde man diese Differenzen unerklärt gelassen oder den einzelnen Gliedern eine verschiedene Constitution zugeschrieben haben. Setzt man aber voraus, daß in dem Mineral noch ein \dot{R} enthalten ist, der

1) Li ist auch in vielen T. der ersten Abtheilung enthalten, quantitativ bestimmbar aber nur in No. 24 und 25.

Wasserstoff, und nicht diesen mit in Rechnung, so erhält man:

$$\begin{aligned} & \text{R} : \text{Al} \\ \text{No. 26} &= 1,3 : 1 \\ 27 &= 1,1 : 1 \\ 28 &= 1,1 : 1 \\ 29 &= 1,1 : 1 \\ 30 &= 1,1 : 1 \\ &\text{Oder } 1 : 1. \end{aligned}$$

Es liegt also in dieser Abtheilung ein faktischer Beweis für die Gegenwart des Wasserstoffs in der Turmalinzusammensetzung.

Ist nun

$$\begin{aligned} \text{Al} : \text{Si} &= 2 : 3 \\ \text{B} : \text{Al} &= 2 : 3 \\ \text{R} : \text{Al} &= 1 : 1, \end{aligned}$$

so ist der allgemeine Ausdruck für die zweite Abtheilung

$$\text{R}^1 \text{Al}^2 \text{B}^2 \text{Si}^3 \text{O}^{10} = \begin{pmatrix} \text{R}^1 \text{Si} \text{O}^3 \\ 2 \text{B}^2 \text{Si} \text{O}^3 \\ 6 \text{Al} \text{Si} \text{O}^3 \end{pmatrix}$$

Der Typus dieser Abtheilung ist der schöne Turmalin von Elba No. 30, dessen blaß röthliche Krystalle zum Theil ganz farblos sind. Er enthält nur 0,7 Proc. Mn und 0,1 Mg, und stellt wahrscheinlich in seinen ungefärbten Theilen einen reinen Alkali-Turmalin dar.

Noch viel weniger hat sich ein T. gefunden, der frei oder fast frei von einwerthigen Elementen wäre, ein solcher müßte

$$\text{R}^2 \text{Al}^3 \text{B}^3 \text{Si}^4 \text{O}^{12} = \begin{pmatrix} \text{R}^2 \text{Si} \text{O}^3 \\ \text{B}^3 \text{Si} \text{O}^3 \\ 2 \text{Al} \text{Si} \text{O}^3 \end{pmatrix}$$

seyn.

Die beiden letzten Formeln bezeichnen die Normalglieder der beiden Turmalinabtheilungen.

No. 31. (25.)

Grüner Turmalin aus Brasilien.

Mit dieser durch ihre Farbe, Durchsichtigkeit und Härte ausgezeichneten Abänderung habe ich neuerlich wiederholte Untersuchungen angestellt.

Der Gehalt an *Fluor* wurde dabei = 0,705 Proc. gefunden.

Der *Glühverlust*, früher zu 2,92 Proc. bestimmt, ergab sich bei einer Wiederholung = 3,19 Proc., und das grobe grüne Pulver war in eine stark gesinterte graugrüne Masse verwandelt.

Wenn 0,705 Fl = 0,965 Si Fl¹ sind, so sind 3,19 — 0,96 = 2,23 H² O vorhanden.

Zwei Analysen mit kohlensaurem Alkali (a und b) und eine mit H Fl (c) mögen hier den Resultaten der früheren gegenübergestellt werden:

	früher	a	b	c
Si O ³	38,55	38,01	37,55	
Al O ³	37,8 — 39,0	35,60	37,83	38,83
Fe O	6,61	5,58	5,56	5,55
Mn O	0,73	1,37	1,01	1,42
Mg O	0,73	0,96	1,07	
Li ³ O	1,20			1,39
Na ³ O	2,37			2,05
K ³ O	0,37			0,48

Als Mittel folgt:

			At.	
H ³ O = 2,23	=	H 0,25		
K ³ O 0,42		K 0,35	0,9	} 16,7
Na ³ O 2,21		Na 1,64	7,1	
Li ³ O 1,30		Li 0,61	8,7	
Mg O 0,92		Mg 0,55	2,3	} 12,0
Mn O 1,13		Mn 0,88	1,6	
Fe O 5,83 ¹⁾		Fe 4,53	8,1	
Al O ³ 37,81 ²⁾		Al 20,11		36,8
(B ³ O ³) 10,09		B 3,17		29
Si O ³ 38,06		Si 17,76		63,4
100.				

1) A. Mitscherlich fand 6,74 Proc.

2) Direct bestimmt.

Der brasilianische T. gehört zu den reinsten, seine Durchsichtigkeit und Härte sind vollkommen. Die wiederholten Analysen dürften grössere Fehler ausschliessen, ihre Berechnung sollte also zu ganz bestimmten Resultaten führen.

Nun finden wir hier das fundamentale Verhältniß $\text{Al} : \text{Si}$ weder $= 1 : 2$ noch $= 2 : 3$, sondern dazwischen liegend, denn $36,8 : 63,4$ ist $= 1 : 1,7$. Will man dieses Mittel nicht gelten lassen, so folgt aus

d. Minim. d. AlO^1 u. d. Maxim. d. SiO^2 $1 : 1,85$

d. Maxim. „ „ Minim. „ $1 : 1,65$.

Wer aber dennoch zweifelt, ob wir es nicht mit den Verhältnissen $1 : 2$ oder $2 : 3$ zu thun haben, möge sich die Mühe nehmen, die Rechnung unter dieser Annahme durchzuführen, er wird dann finden, daß, wenn Al Si^2 in diesem T. steckte, schon das Minimum der gefundenen Thonerde 41,6 Proc. Kieselsäure, und das Maximum der letzteren nur 32,9 Thonerde erfordern würde, d. h. meine Bestimmungen jedes dieser beiden Körper müßten um mindestens 3 Proc. zu groß oder zu klein seyn.

Wenn andererseits $\text{Al}^2 \text{Si}^3$ vorhanden wäre, so würde der höchste Thonerdegehalt (39 Proc.) doch nur 34,2 Proc. Kieselsäure bedingen, überhaupt aber letztere weniger betragen als jene, wovon gar nicht die Rede seyn kann.

Ich glaube also überzeugend dargethan zu haben, daß der T. aus Brasilien weder der ersten noch der zweiten Abtheilung angehört. Aber er vereinigt gleichsam die Charaktere beider in sich. Sein Gehalt an Eisen (Mn, Mg) erinnert an die erste, das Lithion und seine physikalischen Eigenschaften reihen ihn in die zweite ein. Es ist daher der nächstliegende Gedanke, ihn für eine isomorphe Mischung aus beiden zu halten, und es entspricht den gefundenen Werthen ganz gut, wenn man annimmt, die Zusammenlagerung sey im Verhältniß äquivalenter Mengen erfolgt, d. h.

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \dot{R}^6 Al^6 B^1 Si^9 O^{14} \\ 9 \dot{R}^3 Al^1 B^1 Si^2 O^{10} \end{array} \right\} \\ = \dot{R}^{29} Al^{11} B^{17} Si^{36} O^{100},$$

dann muß:

Al : Si = 7 : 12 = 1 : 1,714	gefunden 1 : 1,72
B : Al = : 1,235	1 : 1,27.

Mit den Analysen stimmt ferner die Theilung der 39 \dot{R} in H¹⁵ \dot{R}^{10} \ddot{R}^7 sehr gut, weil dann

$\ddot{R} : Al = 1 : 3$	gefunden 1 : 3,06
$\dot{R} : \ddot{R} = 1,43 : 1$	1,4 : 1
H : $\dot{R} = 1,5 : 1$	1,5 : 1

so daß die specielle Formel

$$\left. \begin{array}{l} H^{15} \\ (K, Na, Li)^{10} \end{array} \right\} \ddot{R}^7 Al^{11} B^{17} Si^{36} O^{100}$$

ist:

Berechnung.

$$K : Na : Li = 1 : 8 : 9$$

$$Mn : Mg : Fe = 2 : 3 : 10.$$

15	H	=	15	=	H ² O	2,35
0,56	K	=	21,67		K ² O	0,45
4,44	Na	=	102,2		Na ² O	2,40
5	Li	=	35		Li ² O	1,30
1,4	Mg	=	33,6		MgO	0,98
0,94	Mn	=	51,3		MnO	1,16
4,66	Fe	=	261,3		FeO	5,85
21	Al	=	1146,6		AlO ³	37,53
17	B	=	187		B ³ O ³	10,36
36	Si	=	1008		SiO ²	37,62
180	O	=	2880			100.
						5741,67.

No. 32. (26.)

Grüner Turmalin von Chesterfield.

Diese Abänderung ist im folgenden vollständig neu untersucht.

1. *Glühverlust* = 3,06 Proc. Das grobe Pulver war eine stark gesinterte grüngraue Masse geworden, in welcher durch die Lupe einige Quarskörner sich bemerken ließen.

2. *Fluorbestimmung*. Sie ergab 0,55 Proc., welche, 0,75 Si Fl¹ entsprechend, mit Rücksicht auf 3,06 Proc. Glühverlust auf 2,31 H² O führen.

3. *Borsäurebestimmung*. Aus dem K B Fl¹ folgen 9,73 Proc. B² O³.

4. Zwei Analysen, a) mit kohlensaurem Alkali und b) mit H Fl, deren Resultat ist:

	a.	b.
Si O ²	41,84	
Al O ³	34,32	35,67 (beide direct bestimmt)
Fe O ³	6,33	6,65
Mn O	0,86	0,68
Mg O	1,48	1,85
Ca O	0,27	0,42
Li ² O		1,24
Na ² O		2,85
K ² O		0,30

Es ist zu bemerken, daß dieser T. theilweise trübe, weich und in Glimmer verwandelt erscheint, so wie, daß die Substanz nicht ganz frei von Quarz war. Letzterem Umstande ist es zuzuschreiben, daß hier die Si O² noch mehr beträgt wie in den früheren Versuchen. Seine Farbe, sein V. G., sowie seine Zusammensetzung im Allgemeinen aber lassen keinen Zweifel, daß die Turmaline von Brasilien und von Chesterfield identisch sind. Die bei jenem, als dem reinen und frischen, gewonnenen Resultate müssen also hier berücksichtigt werden.

Zieht man aus sämtlichen Versuchen das Mittel, und

fügt die niedrigste Zahl für die Si O^2 hinzu, so erhält man:

					At.
H^2O	2,31	=	H	0,26	
K^2O	0,47		K	0,39	1
Na^2O	2,47		Na	1,83	8
Li^2O	0,72		Li	0,336	4,8
CaO	0,50		Ca	0,36	0,9
MgO	1,38		Mg	0,83	3,4
MnO	0,78		Mn	0,60	1,1
FeO	6,38		Fe	4,96	9
AlO^3	36,80		Al	19,577	36
B^2O^3	9,73		B	3,06	28
Si O^2	40,09 (38,46)		Si	18,71 (17,95)	67 (64)
	101,63				

Dann ist:

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,8 \text{ (1,77)}$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,28$$

$$\text{B} : \text{Si} = 1 : 2,4$$

$$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 2,5$$

$$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 1.$$

Wird das erste Verhältniß gleich wie beim brasilianischen Turmalin $= 7 : 12 = 1 : 1,714 \dots$ angenommen, so wie

$$\ddot{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 2,625$$

$$\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} = 1 : 1$$

so folgt die fast identische Formel ¹⁾



deren Berechnung, wenn

$$\text{K} : \text{Na} : \text{Li} = 1 : 8 : 5$$

$$\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Mg} : \text{Fe} = 1 : 1 : 3 : 9$$

ist, ergibt:

1) Ganz reines Material dürfte wohl die vollkommene Gleichheit beider Turmaline ergeben.

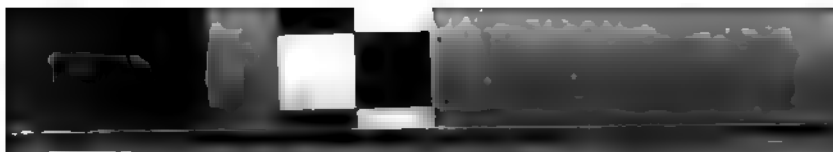
15	H	=	15	=	H ² O	2,34
0,57	K	=	22,23		K ² O	0,47
4,57	Na	=	105,11		Na ² O	2,46
2,86	Li	=	20		Li ² O	0,74
0,57	Ca	=	22,8		Ca O	0,55
1,71	Mg	=	41		Mg O	1,19
0,57	Mn	=	31,35		Mn O	0,70
5,15	Fe	=	288,4		Fe O	6,43
21	Al	=	1146,6		AlO ²	37,36
17	B	=	187		B ² O ³	10,31
36	Si	=	1008		Si O ²	37,45
180	O	=	2880			100.
						5767,49.

III. Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus.

(Schluß von S. 457.)

Gegen diesen zweiten Theil der Abhandlung, deren erster auf S. 431 dieses Bandes sich findet, hat Hr. Knoblauch einen besonderen Angriff gerichtet, S. 282 d. B. Er erwähnt darin zunächst, daß ich früher seine Arbeiten der Akademie mitgetheilt und daß er mir seine Dissertation dedicirt habe. Weshalb Hr. Knoblauch diese hervorhebt, weiß ich nicht, vermuthet aber, um den Fehler, den ich nach seiner Ansicht begangen habe, seine Arbeiten nicht zu kennen oder nicht erwähnt zu haben, greller hervortreten zu lassen.

Die Methode, welche Hr. K. als sein fünftes Prüfungsmittel der Wärme bezeichnet, nämlich die Durchstrahlung verschiedener diathermaner Substanzen, kann nicht entscheiden, ob die Wärme einfach ist. Die Einfarbigkeit der von einem Körper ausgestrahlten Wärme kann nur nachgewiesen werden durch Bestimmung des Brechungsexponenten oder dadurch, daß dieselbe vollkommen absorbirt wird durch eine Substanz, welche alle anderen Wärmearten vollkommen durchläßt; dies muß nach dem Kirchhoff'schen Satze die gleichartige Substanz seyn. Aber auch diese wird



nur dann so wirken, wenn die Temperaturverschiedenheit nicht zu groß ist; sonst ist es wahrscheinlich, daß die erwärmte Substanz noch andere Wärmearten aussendet als die nicht erwärmte aussendet und absorbiert, so scheint es sich z. B. mit dem Sylvin zu verhalten.

Die Versuche der Hrn. K. über Reflexion sind mit einem Argand'schen Brenner und anderen Wärmequellen angestellt, die eine große Mannigfaltigkeit von Strahlen aussenden, von denen gewisse durch die *diffus* reflectirenden Substanzen absorbiert werden, so daß man die übrigen reflectirt erhält. Diese in alle Lehrbücher übergegangene Thatsache zu erwähnen schien mir nicht angemessen, da es sich bei meinen Versuchen um *regelmäßige* Reflexion von Strahlen handelte, die von einer Substanz ausgehen, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet.

II. Ueber die Reflexion der Wärme.

Einleitung.

Nachdem es gelungen war, die Wärme verschiedener bis 150° C. erhitzter Substanzen frei von den Strahlen der erhaltenden Flammen und anderer erwärmender Körper zu erhalten und es dadurch möglich geworden nachzuweisen, daß es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen, während die meisten eine größere Zahl aussenden, konnte man versuchen die Frage zu beantworten, ob die Körper auch in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen ähnliche Besonderheiten zeigen, namentlich ob solche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf Emission, Absorption und Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen. Früher war solche Untersuchung nicht möglich, weil sich voraussehen ließe, daß Unterschiede in dem Reflexionsvermögen nur dann bestimmt erkennbar seyn würden, wenn Strahlen von nur einer oder von einigen wenigen Wellenlängen zur Anwendung kommen, da, wenn aus einer großen Anzahl verschiedener Wellenlängen auch einzelne vorzugsweise reflectirt werden sollten, dadurch die gesammte reflectirte Menge nicht merklich gesteigert wird.

Strahlen, die sämmtlich von einer oder wenigen Wellenlängen sind, konnte man auch schon früher herstellen, entweder indem man einzelne Theile eines mit einem Steinsalzprisma erzeugten Spectrums benutzte, oder indem man die Strahlen einer Wärmequelle, die viele Wellenlängen aussendet, z. B. die einer Lampe, durch Substanzen gehen liefs, die eine Anzahl dieser Wellenlängen absorbirten. Allein es giebt nur sehr wenig Substanzen, welche Strahlen von nur einer oder von wenigen Wellenlängen durchlassen, und ausserdem sind diese durchgelassenen ebenso wie die durch das Prisma erhaltenen Strahlen von nur geringerer Intensität.

Trotz dieser Schwierigkeit haben die HHrn. La Provostaye und Dessins¹⁾ schon im Jahre 1849 gezeigt, dafs von der Wärme einer Locatelli'schen Lampe, je nachdem sie durch Glas oder durch Steinsalz gegangen war, von Spiegelmetall, Silber und Platin verschiedene Mengen reflectirt werden, und zwar für alle reflectirenden Flächen von der durch Glas gegangenen weniger als von der durch Steinsalz.

Bald darauf haben Dieselben²⁾ mit der mittelst eines Glasprismas zerlegten Wärme einer Lampe umfangreiche Versuche veröffentlicht, bei denen sich ebenfalls zeigte, dafs die Wärme der verschiedenen Theile des Spectrums verschieden reflectirt wird. Allein sie haben ohne Zweifel wegen der geringen Intensität der auffallenden Wärme ihre Versuche auf die Reflexion durch metallische Oberflächen beschränkt. Jetzt, wo man in dem Steinsalz eine Substanz hat, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet, und auch andere Körper kennt, die bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen ausstrahlen, war es möglich, die Versuche über die Reflexion auch auf nicht metallische Oberflächen auszudehnen.

1) *Comptes rendus XXVIII*, 501.

2) *Annales de Chimie III Ser.*, XXX, 159. *Pogg. Ann. Ergänzungsband III*, 411.

Versuche.

Die Art, wie die Versuche ausgeführt wurden, war folgende.

Die Platten, deren Wärme untersucht werden sollte, wurden, wie bei den Versuchen über Emission und Absorption, mittelst der Aerolampe erwärmt, und die Strahlen gingen, wie bei jenen Versuchen, zunächst durch eine Oeffnung, die sich in einem Schirm aus doppelten Metallwänden befand. Sodann durch eine zweite Oeffnung, die in einem ähnlichen Metallschirm angebracht war. Beide Schirme, *AB* und *CD* Fig. 8 Taf. III, waren 14^{cm} von einander entfernt. Der erste *AB* war 7^{cm} von der Lampe. Die Oeffnungen hatten bei den Versuchen, die in der Tabelle S. 588 mitgetheilt sind, 20^{mm} im Quadrat.

Auch hier war, wie bei den früheren Versuchen, ein beweglicher Schirm *FG* zwischen der erhitzten Platte und dem ersten Diaphragma angebracht außerdem aber noch ein zweiter *PR* zwischen beiden Diaphragmen. Beide wurden gleichzeitig entfernt, wenn die Beobachtung stattfinden sollte. Um dies leichter bewerkstelligen zu können, war der Schirm *FG* so angebracht, daß er nur in die Höhe gezogen zu werden brauchte.

Hinter dem zweiten Diaphragma war eine horizontale mit einer Kreistheilung versehene Platte *OQ*, die 30^{cm} im Durchmesser hatte, so angebracht, daß sie etwas tiefer als der untere Rand der beiden Oeffnungen sich befand und um eine verticale Axe drehbar war, deren Verlängerung durch die Verlängerung der die Mittelpunkte der beiden Oeffnungen verbindenden Linie ging. Auf dieser Kreisscheibe war eine dünne Platte *VW* befestigt, deren Mittellinie mit dem Durchmesser der Scheibe zusammenfiel. Auf derselben befand sich die mit einem Conus versehene Thermosäule. Um diese gegen Temperatur-Änderungen zu schützen, war sie mit einem Glaskasten umgeben, aus dem der Rand des Conus nur um 3^{mm} hervorragte. Ueber diesem Glaskasten befand sich noch ein Kasten aus Pappe *LM*, der überall nur 10^{mm} von dem Glaskasten entfernt war. Er hatte nur

eine viereckige Oeffnung, genau so groß, wie die vorher erwähnten Oeffnungen. Die Wand des Kastens, in der diese sich befand, lag nahe an dem Rand des Conus, und ihr Mittelpunkt fiel in die Axe desselben. Wurde die getheilte Scheibe so gedreht, daß diese Wand des Kastens mit den vorerwähnten Schirmen parallel war, so lag der Mittelpunkt der in ihr befindlichen Oeffnung mit den Mittelpunkten der in den Schirmen angebrachten in einer Horizontalen, die zugleich die Axe der Thermosäule war. Der Abstand dieser Wand des Kastens von der Drehungsaxe betrug 10^{cm}. Bei dieser Stellung der Säule konnte man die Erwärmung derselben bei direkter Bestrahlung beobachten.

Um aber die Reflexion zu untersuchen, war noch eine kleine getheilte Scheibe *ZZ* auf der Platte *VW* befindlich, die sich ganz unabhängig um die verticale Axe der Scheibe *OQ* drehen ließ. Auf dieser Scheibe wurde die reflectirende Platte vertical so befestigt, daß die verticale Mittellinie ihrer reflectirenden Ebene in die Axe der Scheibe *PQ* fiel.

Durch diese Einrichtung war es möglich, die Strahlen der ausstrahlenden Platte unter jeden Winkel auf die reflectirende Fläche fallen zu lassen, und die Säule so anzubringen, daß die reflectirten Strahlen zu ihr gelangten. Der Weg, den der Strahl von der erwärmten Platte bis zur Thermosäule zurückzulegen hatte, blieb dabei stets von gleicher Länge 64^{cm}, die Bestrahlung mochte direkt oder durch Reflexion stattfinden.

Die Reflexion wurde bestimmt für verschiedene Einfallswinkel von 26° bis 70°. Größere Winkel anzuwenden, schien überflüssig, und wenn man kleinere benutzen wollte, trat die Thermosäule hindernd in den Weg der auffallenden Strahlen.

Substanzen, die man in hinreichend großen Platten erhalten kann, um ihre Reflexion zu untersuchen, giebt es außer den Metallen und ihren Legirungen nur wenige. Die Metalle aber bieten unter sich keine große Verschiedenheit.

ten dar, wie das schon aus den vorher erwähnten Versuchen von La Provostaye und Desains hervorgeht.

Zunächst wurde das Reflexionsvermögen von Silber, Glas, Steinsalz, Sylvin und Flusspath untersucht. Als ausstrahlende Platten sind dabei dieselben Substanzen benutzt worden, nur ist noch Kienrufs auf Silber zum Vergleich hinzugefügt.

Die Zahl der Beobachtungen, die angestellt wurden, ist eine sehr große gewesen, besonders mit der von Steinsalz ausgesandten Wärme, da es darauf ankam, die auffallenden Erscheinungen, welche diese in Bezug auf Reflexion zeigt, festzustellen. Es wäre unnütz, diese Beobachtungen alle anzuführen. In der folgenden Tabelle ist für jede der ausstrahlenden Substanzen eine Reihe derselben enthalten. Für jede ausstrahlende Substanz ist der bei direkter Bestrahlung, d. i. ohne Reflexion erhaltene Ausschlag des Galvanometers angegeben, damit man einen Vergleich für die Größe der Ausstrahlung habe. Die übrigen Beobachtungen sind nur nach Procenten der direkten Bestrahlung angeführt.

Man darf übrigens keine zu großen Ansprüche an die Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe machen. Die reflectirenden Platten waren zwar alle eben geschliffen und polirt, aber es war schwer, sie immer ganz genau senkrecht einzustellen. Außerdem übt bei diathermanen Substanzen auch die Beschaffenheit der hinteren Fläche einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Reflexion. Endlich war es nicht möglich, die Beobachtungen andauernd hinter einander anzustellen, weil, wenn die Versuche während längerer Zeit fortgesetzt wurden, sich der der Aerolampe zunächst befindliche Schirm trotz aller angewandten Vorsicht so stark erwärmte, daß Wärme von ihm zur Skale gelangte. Dann mußten die Beobachtungen unterbrochen werden. Allein, wenn sie später wieder aufgenommen wurden, war es nicht möglich, die ausstrahlende Platte immer genau auf dieselbe Temperatur wie zuvor zu bringen.

Reflektierende Platten	Ausstrahlende Substanz				
	Kohle auf Silber ¹⁾	Glas	Steinsalz	Sylvin	Fluorspath
Ohne Reflexion oder direkt	124,5 = 100	119,8 = 100	21,5 = 100	85,5 = 100	63,0 = 100
Silber polirt	93,6 pC. 94,4 93,6	88,8 pC. 89,4 94,2	84,8 pC. 89,4 96,9	83,8 pC. 92,6 99,0	82,5 pC. 86,0 87,3
Glas	8,4	7,5 8,6 14,8	7,0 9,3 13,9	6,7 9,3 13,5	11,0 15,0
Steinsalz	8,8	7,6 8,2 12,9	6,0 8,4 12,8	6,5 8,1 10,8	4,9 10,0 11,7
Sylvin	3,6	2,6 3,5 8,5	4,6 6,0 10,7	2,7 5,4 8,9	2,7 4,0 10,8
Fluorspath	8,6	7,2 8,8 14,3	23,0 24,2 33,5	15,4 18,1 24,3	6,5 10,9 12,4

1) Die Kohle oder das Lampenschwarz befand sich nur in dünner Schicht auf der Silberplatte, weil es sich in dickerer Lage löstete. Wahrscheinlich ist deshalb die Ausstrahlung etwas zu gering.

Aus dieser Tabelle erkennt man trotz der erwähnten Unsicherheiten der Beobachtungen, daß von der Wärme, welche die fünf angewandten Substanzen ausstrahlten, zwar nicht gleiche, aber nur wenig verschiedene Antheile unter demselben Winkel von den verschiedenen Platten reflectirt werden. Nur der Flußspath macht eine Ausnahme. Denn von den verschiedenen Wärmearten reflectirt unter dem Winkel von 45°

Silber	86 bis 94,4 Proc.
Glas	8,4 bis 11
Steinsalz	8,2 bis 10
Sylvin	3,5 bis 6.

Der Flußspath dagegen reflectirt unter demselben Winkel von der Wärme des Steinsalzes 24,2 Proc. und von der des Sylvins 18,1 Proc. Von den übrigen Wärmearten reflectirt er dagegen nur ähnliche Antheile wie die übrigen Substanzen Glas, Steinsalz etc.

Reflexion an der Oberfläche von andern Substanzen.

Außer den oben erwähnten reflectirenden Platten sind auch noch Platten von Selen, Kalkspath, Glimmer, Gyps, Quarz, Schwerspath, Kryolith, Chlorsilber, Salmiac, Alaun, Marmor und Paraffin angewendet worden. Es lassen sich bei einzelnen derselben wohl Verschiedenheiten in der Reflexion der verschiedenen Wärmearten erkennen, allein sie sind unbedeutend und haben kein sicheres Resultat geliefert. Dagegen reflectiren die verschiedenen Platten eine und dieselbe Wärmeart in sehr verschiedenem Maasse. Zum Theil mag dies davon herrühren, daß einige derselben, wie Kryolith, Salmiac, nicht den Grad von Politur oder Glätte annehmen wie andere, z. B. Quarz oder wie sie die Spaltungsflächen von Glimmer und von Kalkspath besitzen. Zum Theil aber werden diese Verschiedenheiten auch dadurch bedingt, daß die Platten mehr oder weniger diatherman sind. Denn bei diathermanen Platten findet die Reflexion nicht an der vorderen Fläche allein, sondern auch an der hinteren statt. Deshalb zeigt z. B. eine dünne Stein-

satzplatte eine andere Reflexion als eine dicke, und je nachdem die hintere Fläche mehr oder weniger polirt ist, ändert sich der Einfluss derselben¹⁾).

Nur vom Flussspath ist mit voller Sicherheit festgestellt, daß er ein bedeutend größeres Reflexionsvermögen für die vom Steinsalz und Sylvin ausgesandten Strahlen besitzt, als für alle andere Strahlen.

Es wäre möglich und ist sogar wahrscheinlich, daß auch noch andere Substanzen ein ähnliches, ausgezeichnetes Reflexionsvermögen besitzen, allein es ist klar, daß, wenn dies für eine von den vielen Wellenlängen, welche die meisten Körper aussenden, vorhanden seyn sollte, die gesammte Reflexion aller dieser verschiedenen Strahlen nicht in dem Maasse dadurch geändert würde, daß die Aenderung sich erkennen ließe. Am meisten würden Verschiedenheiten in der Reflexion bei Anwendung von Steinsalzwärme, die, wie in dem ersten Theile dieser Arbeit S. 449 gezeigt worden, nur eine oder einige wenige Wärmearten enthält, hervortreten.

Auch hier bestätigt sich, was bei den Versuchen über Emission und Absorption bereits hervorgehoben, daß der Sylvin zwar eine große Menge von derselben Wärme wie das Steinsalz ausstrahlt, daneben aber auch noch andere Wärmearten, denn der Flussspath reflectirt von der Wärme des Sylvins nur 18,1 Proc., während er von der des Steinsalzes 24,2 Proc. reflectirt.

Reflexion unter verschiedenen Winkeln.

Die Werthe für die verschiedenen Ausstrahlungswinkel, welche in der Tabelle enthalten sind, bieten in so fern ein

1) Vielleicht hat auch die geringe Reflexion an der Sylvinfläche darin ihren Grund, daß die zur Reflexion benutzte Platte sehr dick und an ihrer Hinterfläche unregelmäßig begrünzt war. Ganz klare Platten von Sylvin, die eine hinreichende Größe für die Reflexion haben, sind sehr selten. Die angewandte gehörte einem Krystall an, der 80^{mm} im Durchmesser hatte und vollkommen wasserhell war. Es ist der größte mir bekannte von solcher Klarheit, und ich habe nicht gewagt, ihn durchzuschneiden, da der Sylvin noch leichter als das Steinsalz an aerospin-

Interesse, als sie zeigen, daß die Aenderungen der Reflexion bei verschiedener Incidenz an der Oberfläche von Silber sehr gering, an der von nicht metallischen Körpern aber ziemlich bedeutend sind. Ein ganz ähnliches Verhalten wie das des Silbers, haben die HHrn. De la Provostaye und Desains¹⁾ auch bei fast allen andern Metallen beobachtet, als sie von ihnen die Wärme einer Moderatenlampe reflectiren ließen. Es scheint daher, daß überhaupt bei den Metallen, bei denen die Menge der reflectirten Wärme sehr groß ist, die Unterschiede für verschiedene Einfallswinkel sehr gering sind. Wogegen bei den nicht metallischen Körpern, an deren Oberflächen viel geringere Mengen von Wärme reflectirt werden, die Unterschiede für die verschiedenen Einfallswinkel sehr viel bedeutender sich zeigen.

Die geringe Verschiedenheit der durch Silber unter den verschiedensten Einfallswinkeln reflectirten Wärmen bildet einen neuen Beweis dafür, daß die Fresnel'schen Formeln für die Reflexion der Wärme von Metallen nicht anwendbar sind. Das Maximum der Polarisation der von den Metallen reflectirten Wärme zu bestimmen, ist mir bei einer früheren Arbeit²⁾ nicht gelungen. Es war daher unmöglich zu prüfen, in wie weit die von Cauchy gegebenen Formeln den vorliegenden Beobachtungen entsprechen.

Bei nicht metallischen Körpern, bei denen die Fresnel'schen Formeln sich für das Licht in so hohem Maasse bewährt haben, konnte man zweifeln, ob sie auch für die Wärme anwendbar seyen. Indefs haben die HHrn. De la Provostaye und Desains³⁾ sie für leuchtende Wärme vollkommen bestätigt gefunden. Ebenso habe ich in einer

gen pflegt. Beim Flußspath, dessen Platten nicht groß genug für die Reflexion unter 62° waren, wurden zwei dünne Platten, die gerade Ränder hatten, dicht aneinander gesetzt.

1) *Annales de Chim. III, Ser. XXX, 284.* Pogg. Ann. Ergänzungsband III, 435.

2) Ueber die Polarisation der Wärme von 100°C.

3) *Mémoire sur la Polarisation de la chaleur par Refraction simple und Mémoire sur la Réflexion de la chaleur. Annales de Chim. III. Sér., XXX, 159 und 276.* Pogg. Annal. Ergänzbd. III, 411 und 429.

Abhandlung *Ueber die Polarisation der Wärme und ihren Durchgang durch parallele Platten* ¹⁾ gezeigt, daß auch bei dem Durchgang der dunkeln Wärme durch Platten von Glas oder Glimmer diese Formeln mit der Erfahrung vollständig übereinstimmen. Man wird sich daher annäherungsweise derselben für die Bestimmung der Intensität der gebrochenen Wärmestrahlen bedienen können. Für die vollständige Uebereinstimmung tritt aber noch die besondere Schwierigkeit ein, daß die größte Anzahl der nicht metallischen Körper mehr oder weniger diatherman sind. Man hat es daher nicht mit der an der vorderen Fläche allein reflectirten Wärme zu thun, sondern diese tritt mit der an der hinteren reflectirten gemischt auf.

Die große Menge von Steinsalzwärme, welche an der Oberfläche des Flußspathes reflectirt wird, erklärt auch, weshalb der Flußspath wenig oder gar nichts von dieser Wärme durchläßt und dennoch nur sehr wenig derselben ausstrahlt, was, wie oben S. 453 erwähnt, daraus hervorgeht, daß die von ihm ausgestrahlte Wärme nur wenig vom Steinsalz absorbiert wird.

Ergebnisse.

Auch hier hat sich, wie bei den Versuchen über Emission und Absorption, bestätigt, daß der Sylvin zwar eine große Menge von Steinsalzwärme, daneben aber auch noch andere Wärmearten aussendet. Denn der Flußspath reflectirt von der Wärme des Sylvins unter 45° etwa 15 Proc., also weniger als von der des Steinsalzes und mehr als von der der übrigen ausstrahlenden Körper.

Wenn es ein Auge gäbe, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme ebenso wie die Farben des Lichtes zu unterscheiden vermöchte, so würde diesem, wenn die Strahlen des Steinsalzes auf verschiedene Körper fielen, der Flußspath heller als alle andern erscheinen. Fielen die Strahlen vom Sylvin auf dieselben, so würde der Flußspath

1) Pogg. Ann. CXXXII, 600.

auch heller als alle übrigen Körper erscheinen, aber nicht so hell wie bei Steinsalzbestrahlung.

Durch Melloni weiß man, daß die verschiedenen Substanzen die Wärme in sehr verschiedenem Maasse durchlassen, und daß die Wärmequelle, von der sie stammt, von bedeutendem Einfluß für die Durchlassung ist. Allein man unterschied die Wärmequellen nur nach ihrem Wärmegrad und wußte, daß mit zunehmender Temperatur die Mannigfaltigkeit der ausgestrahlten Wellenlängen zunimmt. In dem ersten Theile dieser Untersuchung ist gezeigt, daß auch bei einer und derselben Temperatur, und zwar bei einer, die sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, bei 150° C., die verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wärmearten aussenden, daß also in jedem Raume eine außerordentlich große Zahl verschiedener Wellenlängen, auch bei niedriger Temperatur, sich kreuzen. Dazu kommt die soeben nachgewiesene sehr verschiedene Reflexion gewisser Wärmearten an einzelnen Oberflächen, so daß dadurch die Mannigfaltigkeit der Strahlen von dieser niederen Temperatur noch besonders vermehrt wird.

Ein Auge, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, würde alle Gegenstände, ohne daß sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken.

III. *Zur Theorie der Farben;* *von Dr. J. J. Müller.*

(Schluß von S. 481.)

Ueber die Abhängigkeit der Fluorescenz der Retina von der Wellenlänge und Intensität des auffallenden Lichtes.

Für die qualitativen Mischungsversuche werden von den Veränderungen, welche die Lichtstrahlen im Auge noch vor

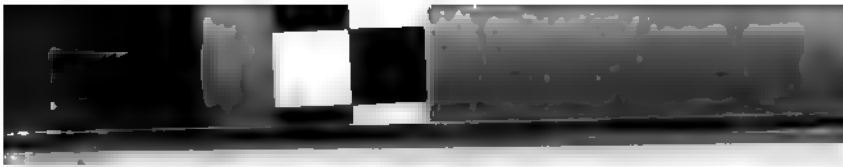
Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIX.

ihrer erregenden Wirkung erleiden, von besonderer Wichtigkeit die Aenderungen ihrer Brechbarkeit. Das Studium der Fluorescenz im Auge muß daher mit zu den Grundlagen der Farbentheorie gerechnet werden. Wie bekannt, zeigen sowohl Cornea und Linse als Retina Fluorescenz; es ist aber klar, daß nur die Fluorescenz der letzteren von wesentlichem Einflusse auf die Resultate der Farbmischung seyn kann. Denn die von der Linse und Hornhaut ausgesandten Strahlen werden sich in diffuser Weise über die ganze Retina verbreiten und dürfen so dem Eigenlicht derselben zugezählt werden. Der Einfluß des letzteren muß aber auf alle Farben ein gleichmäßiger seyn.

Zu größerer Einfachheit der Darstellung nenne ich im Folgenden. *Fluorescenzlicht* diejenige eigenthümliche Farbenerscheinung, welche beim Auffallen eines homogenen Lichtbuschels auf eine fluorescirende Substanz dem bloßen Auge sich darbietet; *Fluorescenzspectrum*, die prismatisch zerlegte Farbenerscheinung, die durch das Auffallen eines homogenen Lichtbuschels auf die fluorescirende Substanz neu erzeugt ist. Die Helligkeit und Farbe des Fluorescenzlichtes sowohl als die Mannigfaltigkeit des Fluorescenzspectrum und die Intensität jedes ihrer Elemente sind Functionen der Wellenlänge und der Intensität des auffallenden Lichtes. Diese Abhängigkeit soll für die Retina untersucht werden.

Die Untersuchung geschah an der herausgeschnittenen möglichst frischen Retina nach einer Methode, welche der von Hrn. Helmholtz angewandten¹⁾ sehr ähnlich ist. Wie überall, wo es sich um Erkennen sehr geringer Grade von Fluorescenz handelt, mußte auf die Retina Licht von nur einer bestimmten Brechbarkeit, dieses aber in möglichst großer Stärke, auffallen, was die Herstellung eines vollkommen homogenen und möglichst intensiven Strahlenbüschels bei vollkommener Abblendung alles diffusen Lichtes von der Retina forderte. Damit war dann auch von selbst die für die specielle Richtung der Untersuchung geeignete Methode gegeben. Weiter mußte jede Spur falsch dispergirten

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd 94, S. 205.



weißen Lichtes vermieden und einer Täuschung durch fremde Fluorescenz vorgebeugt seyn. Ich suchte diesen Forderungen in folgender Weise nachzukommen (Fig. 2 Taf. III).

Vom Heliostaten H reflectirt fielen die Sonnenstrahlen durch einen beliebig zu erweiternden verticalen Spalt s_1 von 4 Centl. Höhe in 3 Meter Entfernung auf eine achromatische Linse L von 40 Cm. Brennweite. In der Mitte der Brennweite nahm sie das Münchener Flintglasprisma P von 60° brechendem Winkel, die Kante vertical und im Minimum der Ablenkung auf. Das von ihm entworfenene spectrale Bild des Spaltes s fiel auf den von Hrn. Helmholtz construirten Schirm S , es war sehr hell, aber unrein, ja in der Mitte in kleiner Ausdehnung ganz weiß. Von diesem Spectrum wurde jetzt ein kleiner Theil, einer bestimmten Brechbarkeit entsprechend, herausgegriffen, um ihm durch eine zweite Zerlegung die Homogenität zu verschaffen. Durch den einen Spalt S (er soll durch denselben Buchstaben bezeichnet seyn wie der Schirm) gedrungen, fiel nämlich dieser Theil in 25 Cm. Entfernung auf ein verticales Quarzprisma p_1 von 50° brechendem Winkel. Unmittelbar hinter ihm stehend, entwarf eine achromatische Linse l von 5 Cm. Brennweite ein spectrales Bild von S auf einem schwarzen Schirm s_2 aus Carton. Dieses Spectrum zeigte den sehr hellen linearen Streifen, welcher der gewählten Farbe entsprach und jetzt als homogen betrachtet werden konnte; daran schloß sich die Reihe der schwächeren Farben, die von der ursprünglichen Beimischung von Weiß zu jenem Streifen herrührte. Der Schirm s_2 enthielt einen verticalen, beliebig zu erweiternden Spalt. Ueber seine Rückseite wurde die Netzhaut in nicht zu dicker Lage ausgebreitet; sie blieb meistens ohne Weiteres auch in dieser verticalen Lage sofort an ihm haften. Dem Spalte wurde eine solche Lage gegeben, daß nur die intensive gewählte Farbe durch ihn auf die Netzhaut fiel. Auf der letzteren war dann von der Rückseite aus nur dieses eine helle Bild zu sehen. Es wurde durch ein zweites Quarzprisma p_2 nicht in der Richtung des direct durchgehenden Lichtes betrachtet. Die bre-

chende Kante dieses Prisma kann horizontal nach der Methode von Stokes, oder, was vielleicht hier noch passender ist, ebenfalls vertical wie diejenige der übrigen gestellt seyn.

Die Versuche waren immer an sehr hellen Sommertagen angestellt. Das Beobachtungszimmer war möglichst verdunkelt, eine Reihe aufgestellter Schirme suchte das noch vorhandene Licht von der Retina abzuhalten. Um dasjenige Licht, das in p_1 und l etwa noch diffus zerstreut worden war, fortzuschaffen, war unmittelbar vor dem Schirme s , eine blaue Glasplatte B aufgestellt. Durch die besondere Art der Application der Retina war endlich jede Fluorescenz eines Trägers (z. B. von Glasplatten, in deren Wahl man nicht vorsichtig genug seyn kann) ausgeschlossen. Die Versuche waren immer an ganz frischen, unmittelbar nach dem Tode des Thieres herausgeschnittenen Rindsaugen angestellt.

Es ist ersichtlich, dafs die oben präcis gefafste Aufgabe sich bei der Retina nicht in der Allgemeinheit in genauen Messungen lösen läfst, wie es dort gefordert ist. Es giebt aber einzelne ausgezeichnete Punkte, deren Kenntnifs ein vollkommen richtiges Gesamtbild jener Function verschafft. Diese suchte ich zu ermitteln.

Zunächst läfst sich die Abhängigkeit des Fluorescenz spectrum von der Wellenlänge des erzeugenden Lichtes im Allgemeinen leicht auf folgende Weise demonstrieren. Der Spalt S steht zunächst im Violett, etwa in der Mitte zwischen den Linien G und H . Man sieht durch p_2 ein helles violettes Bild, an welches sich ein zwar schwaches, aber doch sehr deutliches Spectrum anreihet, das mit Ausnahme des Violett sämtliche Farben des gewöhnlichen prismatischen Sonnenspectrum zeigt. Wird die blaue Glasplatte B unmittelbar vor das Prisma p_2 gehalten, so verschwindet das Fluorescenzspectrum vollständig. — Jetzt wird der Spalt S durch Drehen der verticalen Schraube des entsprechenden Schlittens oder, bei gröfseren Excursionen durch Verschiebung des ganzen Schirmes in seiner eigenen Ebene gegen die weniger brechbaren Strahlen gerückt, die blaue Glasplatte steht wieder vor der Retina. Sofort wird das Fluor-

escenzspectrum sichtlich schwächer, und wenn *S* im weniger brechbaren Blau angekommen ist, so verschwindet es gänzlich. Man sieht in diesem Falle nur das helle blaue Bild des primitiven Spectrum. Für das Indigo ist dagegen das Fluorescenzspectrum bei vollkommen richtiger Accommodation noch mit Sicherheit zu erkennen; es ist auch da ganz vollständig. -- Wird nun der Spalt *S* wieder in's Violett gerückt, so ist das Fluorescenzspectrum wieder in relativ starker Helligkeit da. Dieses Wechselspiel läßt sich beliebig wiederholen. Es geht daraus hervor, daß bei den betreffenden Intensitätsverhältnissen des Versuches ($s_1 = 6^{\text{mm}}$, $S = 2,5^{\text{mm}}$) die Retina relativ starke Fluorescenz zeigt im violetten Lichte, nur sehr schwache im Indigo, keine oder wenigstens kaum erkennbare Spuren im Cyan.

Wird andererseits der Spalt *S* von der Mitte zwischen *G* und *H* gegen das Ende des Violett gerückt, so nimmt die Fluorescenz ebenfalls sehr ab, um für die ultravioletten Strahlen eine minimale zu werden. Diese Beobachtungen mit den erstern zusammengehalten ergeben, daß für das Sonnenspectrum die Fluorescenz der Retina zwischen *G* und *H* ein Maximum erreicht, und nach beiden Seiten sowohl gegen die weniger brechbaren als gegen die brechbareren Strahlen hin rasch abnimmt.

Ich suchte nun näher zu bestimmen, für welche Wellenlänge des Sonnenspectrum die Fluorescenz der Retina eben merklich zu werden anfangt. Hierzu stellte ich den Spalt *S* zunächst wieder in das Violett, ich sah dann ganz deutlich das Fluorescenzspectrum. Hierauf verschob ich *S* so lange in das Blau, bis ich bei der größten Aufmerksamkeit noch die geringste Spur von dem Fluorescenzspectrum wahrnahm. Wurde dann der Spalt *S* mittelst der verticalen Schraube noch ein wenig gegen das weniger brechbare Ende verschoben, so verschwand auch diese letzte Spur. Sie wurde jedoch wieder hergestellt und hierauf, analog wie bei der Bestimmung der ausgezeichneten Wellenlänge des Grün, durch einige Ablesungen an der Scala des Schlittens der Ort bestimmt, welchen der Spalt im Spectrum einnahm. Macht man, was bei der hier überall erreichbaren Genauig-

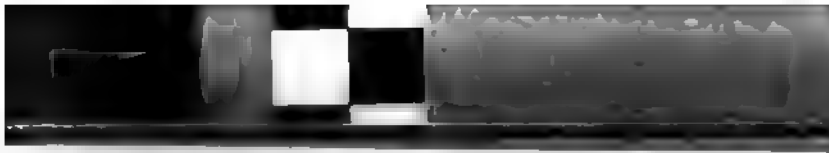
keit wohl erlaubt ist, die Voraussetzung, daß beim Uebergange von F nach G die Aenderung der Wellenlänge proportional der Entfernung von F erfolgt, so läßt sich aus den Wellenlängen dieser Linien leicht diejenige jenes Ortes finden.

Die Messungen wurden bei derselben Breite (6^{mm}) des Spaltes s_1 an einem ganz frischen Stücke Retina so rasch hinter einander ausgeführt, als es die Sorgfalt, mit welcher Einstellung und Ablesung geschehen mußten, erlaubte. In der von ihnen in Anspruch genommenen Zeit konnten weder die Eigenschaften der Retina (durch Austrocknung), noch die Helligkeit des Sonnenspectrum (durch Aenderung des Standes der Sonne) sich wesentlich geändert haben. So fand ich in drei Wiederholungen die Wellenlänge für den Anfang der Florescenz (in Milliontel Millimetern):

448,1; 445,0; 445,2.

Eine weitere Versuchsreihe bezog sich auf die Abhängigkeit des retinalen Florescenzspectrum von der Helligkeit des Sonnenspectrum. Es leuchtet ein, daß bei der obigen Anordnung der Versuche eine Variation der Helligkeit des Sonnenspectrum einfach durch Aenderung der Breite des Spaltes s_1 erzielt werden konnte. Da das Florescenzspectrum, wie oben erwähnt, auch bei der geringsten eigenen Helligkeit ein vollständiges war, so war jetzt weiter nicht auf eine Aenderung seiner Mannigfaltigkeit zu achten. Den Einfluß der Helligkeit des Sonnenspectrum auf seine Intensität glaubte ich am Passendsten in folgender Weise darzulegen.

Der Spalt s_1 hat zunächst eine geringe Breite; S wird so lange gegen das weniger brechbare Blau verschoben bis das Florescenzspectrum eben verschwindet. Nun wird s_1 weiter gemacht; dann tritt sofort das Florescenzspectrum deutlich hervor, während es bei Reduction der Breite von s_1 auf den ursprünglichen Werth wieder verschwindet. Die Helligkeit des Florescenzspectrum wächst also mit der Intensität des Sonnenspectrum. Mit dem Wachsen des letzteren rückt der Ort, wo das Florescenzspectrum eben merklich wird, in dem Sonnenspectrum gegen das weniger brechbare Ende.



Um eine Anschauung davon zu gewinnen, wie viel sich der Anfang der Fluorescenz bei bestimmter Aenderung der Intensität des Sonnenlichtes in der Scala seiner Wellenlängen verschiebt, war nur für eine Anzahl von verschiedenen Breiten des Spaltes s_1 der Ort des Anfanges der Fluorescenz zu bestimmen. Ich habe solche Messungen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt für die Spaltbreiten 3, 6, 9^{mm}. Die Beobachtungen waren wieder an demselben Stücke Retina und möglichst rasch nach einander ausgeführt. Es ergaben sich in der Reihenfolge jener Breiten folgende Wellenlängen für den Anfang der Fluorescenz:

429,1; 451,4; 464,6.

Bei der ersten Erweiterung des Spaltes s_1 rückte also der Ort des Anfanges der Fluorescenz um 22,3, bei der zweiten ebenso großen um 13,2 Einheiten der Wellenlänge gegen die größeren Wellenlängen.

Die Resultate der Beobachtungen über die Fluorescenz der Retina für die unter gewöhnlichen Verhältnissen sichtbaren Strahlen des Sonnen-spectrum sind also:

Die Helligkeit des Fluorescenzlichtes erreicht zwischen G und H ein Maximum und nimmt sowohl gegen das Blau als gegen das violette Ende rasch ab. Sie wächst mit der Helligkeit des erregenden Lichtes.

Die Mannigfaltigkeit seiner Strahlen umfaßt alle Strahlen von der Wellenlänge des erregenden Lichtes bis zum Roth. Das Fluorescenzlicht ist daher weißlich.

Der letzte Punkt scheint eine kleine Abweichung von den Resultaten der Untersuchungen, die Hr. Helmholtz über die Fluorescenz im ultravioletten Lichte ¹⁾ ausführte, darzubieten. Im Fluorescenzspectrum der ultravioletten Strahlen fehlt nämlich das Roth. Ursache dieser Verschiedenheit mag die sehr viel geringere Intensität des ultravioletten Lichtes gegenüber der Intensität der oben angewandten Strahlen seyn. Diefs mußte einmal eine geringere Intensität des Fluorescenzlichtes bedingen, als es hier der Fall war. Weiter fehlte das sehr helle Bild des primitiven

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 205

Spectrum, das sich hier überall an das Fluorescenzspectrum anschloß und daher ein relatives Zurücktreten des Grün und Blau gegenüber dem Roth bedingen konnte. Damit war in den Versuchen des Hrn. Helmholtz die Möglichkeit gegeben, noch grüne und blaue Strahlen wahrzunehmen, wo keine rothen mehr vorhanden waren, was in den meinigen nicht der Fall war. Der Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse mag daher der seyn: Wenn die Helligkeit des retinalen Fluorescenzlichtes einen gewissen Grad erreicht, so sind alle Strahlen in ihm enthalten von der erregenden Farbe bis zum Roth; erreicht sie jenen Grad nicht, so fehlt das Roth. Dort muß daher die Farbe desselben eine weißliche, hier eine bläulichgrüne seyn.

Absorptionserscheinungen im Auge müssen namentlich auf quantitative Bestimmungen in Farbenmischungen von größtem Einfluß werden. Sie mögen daher hier wenigstens angedeutet werden. Bekanntlich hat schon Hr. Stokes in seiner berühmten Abhandlung über die Fluorescenz vielfach aufmerksam gemacht auf den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Absorption. Die Intensitäten beider entsprechen sich stets, beide erreichen in demselben Orte des primären Spectrum ihr Maximum¹⁾. Daraus folgt zunächst, *dass in der Retina eine Absorption der Lichtstrahlen auftritt, die für das Violett eine maximale ist.*

Bei Hornhaut und Linse ist für das Violett eine starke Fluorescenz nachgewiesen²⁾. Für das Blau ist sie, wenigstens für größere Intensität, ebenfalls sicher. Man überzeugt sich davon leicht an seinem eigenen Auge wie für das Violett. Fällt ein sehr helles blaues Strahlenbüschel von der Seite her auf die Cornea, so verbreitet sich im Gesichtsfelde ein weißlich grüner Schimmer, während ein zweiter Beobachter die Linse in ähnlichem Lichte erblickt. Daraus ergibt sich *eine Absorption der blauen und violetten Strahlen durch Hornhaut und Linse von selber.*

Die schon erwähnte eigenthümliche Absorption der blau-

1) Stokes, Ueber die Veränderung der Brechbarkeit des Lichtes *Phil. Trans.* 1852 (II.) Pogg. Ann. Ergab. IV, 227.

2) Helmholtz, phys. Optik. 233, 267.

grünen Strahlen im Pigmente des gelben Fleckes ist neuerdings von den HH. Maxwell, Helmholtz und M. Schultze hervorgehoben worden.

Die hier hervorgehobenen Sätze gewinnen für die Theorie der Farbmischung Wichtigkeit. Vor allem ist hervorzuheben, daß im Auge des Beobachters die Fluorescenzerscheinungen unzweifelhaft schon bei viel geringeren Intensitäten des auf die Retina fallenden Lichtes, als die obigen sind, einen solchen Grad erreichen, daß sie von Einfluß seyn müssen auf die durch jenes Licht bewirkte Empfindung. Es wurde schon angedeutet, daß in den obigen Versuchen die allerschwächsten Grade der Fluorescenz, die das Auge des Beobachters an einer präparirten Netzhaut wahrzunehmen im Stande ist, wahrscheinlich nicht beobachtet wurden. Aber wäre auch dieser Grad erreicht gewesen, so bliebe noch zu erwägen, daß die Intensität des Fluorescenzlichtes durch Zusammensetzung der Intensitäten der einzelnen Farben im Fluorescenzspectrum entsteht, und daß die Strahlen des letzteren von der präparirten Retina aus bis auf die Retina des Beobachters ein sehr complicirtes System von Medien zu durchlaufen haben. In dem zerlegenden Prisma sowohl, als in den Medien des Auges ist dabei reichliche Gelegenheit zu Reflexion und Absorption und damit zur Reduction der kleinen Lichtmasse unter ihren Schwellenwerth geboten. Dieß alles fällt bei der Fluorescenz im eigenen Auge weg.

Die Fluorescenz der Retina wirft sofort neues Licht auf die Thatsache, daß unter allen Theilen des Spectrum der Farbenton des violetten (und übervioletten) Lichtes am veränderlichsten ist bei veränderter Lichtstärke. Insbesondere dürfte beim Violett und Blau der Uebergang in Weiß bei gesteigerter Intensität durch die Fluorescenz unterstützt seyn. Und in der That, er zeigt sich gerade bei diesen Farben am aller Auffallendsten, während doch der bevorzugte Uebergang einer Grundfarbe in Weiß sehr sonderbar erscheinen muß.

Es sind jetzt die obigen qualitativen Mischungsversuche zu beleuchten. Wie bereits angemerkt, kann bei ihnen von

den Absorptionerscheinungen ganz abgesehen werden, denn diese können ja nur auf die Mengen der Farben Einfluss haben, die gar nicht bestimmt wurden. Fluorescenzerscheinungen können aber wiederum nur in den Fällen, wo Blau oder Violett in die Mischung getreten sind, vermuthet werden. Hier treten nun zwei Hauptfälle auf, die Mischungen von Blaugrün (*F*) und Violett zu spectralem Blau und von Roth mit Indigo zu einem Violett, das oft fast ebenso gesättigt wie das spectrale erscheint.

Es sollen zunächst das homogene und gemischte Blau betrachtet werden. Hier ist die Helligkeit des spectralen Blau zwar gröfser als die des Violett. Für das Violett ist aber die Fluorescenz relativ gröfser, ihre absolute Stärke darf also wohl als nahe gleich der des Blau angenommen werden. Dann ist beiden Farbenempfindungen Blau Weiss in gleichem Maafse beigemischt und ihre Gleichheit bedingt daher auch Gleichheit der Sättigung der Farbenempfindungen, die wir ohne Fluorescenz haben würden. — Liegen aber ein homogenes und gemischtes Violett vor, so verhält sich alles umgekehrt. Die Helligkeit des Violett ist gröfser als die des Blau, und das Blau hat eine schwächere relative Fluorescenz. Diefs bedingt, dafs dem gemischten Violett sehr wenig Weiss beigemischt ist, während das homogene durch solches sehr verändert seyn kann. Hier also wird die Mischfarbe verglichen mit einer schon weifslich gemachten Farbe. Wenn sie daher dieser gleich ist, so mufs diefs als ein Beweis dafür angesehen werden, dafs die Mischfarbe weifslich ist. Wenn sie aber, wie ich wirklich beobachtete, noch weniger gesättigt ist als die homogene Farbe, so ist diefs ein Beweis *a fortiori* für die Beimischung von Weiss.

Nach dieser Discussion der Fluorescenz der Retina können die oben mitgetheilten Beobachtungen im Verbande mit den übrigen Thatsachen der Mischung der Spectralfarben in folgendem *Mischungsgesetze* ausgedrückt werden:

1) *Es giebt im Spectrum zwei Gebiete (Roth bis b und Violett bis F), innerhalb deren jede Combination von zwei Farben in stetig sich änderndem Verhältnisse ihrer Mengen Mischfarben giebt, die einem stetigen Uebergange der Far-*

benütze von der einen zur andern Farbe im Spectrum entsprechen.

2) Es giebt im Spectrum Combinationen von zwei Farben, welche für ein stetig sich änderndes Verhältniß ihrer Mengen Mischfarben liefern, die einer stetigen Aenderung der Sättigung der einen und andern Farbe bis zu reinem Weiß entsprechen (Complementärfarben).

3) Alle übrigen Combinationen zweier Farben des Spectrum in allen möglichen Verhältnissen der Mengen geben, wenn die Farben weniger weit von einander entfernt sind als Complementärfarben, die zwischen ihnen liegenden Farben des Spectrum, wenn sie aber weiter von einander abstehen als Complementärfarben, die Farben zwischen jeder von ihnen und dem entsprechenden Ende des Spectrum und Purpur — je in variabler Sättigung.

Eine Anschauung von der Genauigkeit dieses Gesetzes gewährt ein Blick auf die physikalischen und physiologischen Leistungen der Apparate. Die Forderung an die im Versuche benutzten Instrumente ist, homogene Farben für die Mischung zu liefern. Die Reinheit einer Farbe verlangt¹⁾ zunächst, daß der ihr entsprechende austretende und einfallende Strahl gleiche Winkel mit den Flächen des Prisma bilden. Dies ist nur für eine Farbe möglich, während in den Mischungen immer eine Anzahl von Farben, welche dasselbe Prisma lieferte, benutzt wurde. Weiter ist strenger Parallelismus der Strahlen mit dem Hauptschnitte des Prisma gefordert. Im Versuche war durch die mäßige Entfernung (3 Meter) des Prisma von den Spalten immer ein endlicher Oeffnungswinkel der Strahlenbüschel bedingt. Endlich müssen für die Homogenität der Farben nicht nur die Lichtquellen linear seyn, sondern auch die Wellenlängen der Farben einem verschwindend kleinen Intervalle λ angehören, d. h. alle Spalten müssen linear seyn. Die Spalten in S_1 hatten oft eine Breite von 10 bis 1,5^{mm}, die in S_2 eine solche von 1 bis 1,5^{mm}. Es fragt sich daher, welchen Einfluß muß die durch diese Umstände bedingte Unreinheit der Farben haben? Da die Verhältnisse des Versuches we-

1) Vergl. Helmholtz, physiol. Optik S. 249 ff.

nächstens nahe Annäherungen an die strengen Forderungen sind, so kann schon objectiv die Unreinheit der Farben nur gering seyn. Relativ zu den Leistungen des Auges im Erkennen von Unterschieden der Farben darf sie aber wohl als verschwindend klein betrachtet werden.

Die Kenntniss der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges für Sättigungsgrade müßte zu einer numerischen Bestimmung der Genauigkeit der obigen Beobachtungen über die Farbmischung insbesondere der Bestimmung der Grenzen des Grün und des Ortes seines ausgezeichneten Tones führen. Die vorhandenen Versuche über dieselbe ¹⁾ ermöglichen zwar bei dem Mangel einer Vergleichung der Helligkeiten verschiedener Farben eine solche Berechnung nicht. So viel sich aber aus den Angaben des Hrn. Aubert übersehen läßt, ist die Leistungsfähigkeit des Auges in dieser Beziehung beträchtlich. Er fand für eine rotirende, intensiv farbige Scheibe weniger als einen Grad Weiß als hinreichend, um eine merkliche Aenderung in der Sättigung hervorzurufen. Aehnliche Versuche führten mich zu analogen Resultaten. Daher mag den Mischungsversuchen die volle Genauigkeit beigelegt werden, die an der Grundlage einer Theorie der Farben gesucht werden muß.

2. Ueber die Farbentafel.

Aus den experimentell gewonnenen Sätzen soll nun die geometrische Farbentafel abgeleitet werden.

Zunächst ist nach der Analyse der Veränderungen des Lichtes im Auge einleuchtend, daß zu unterscheiden sind eine Farbentafel, welche die Farben wiedergiebt, wie sie dem Auge erscheinen, und eine solche, welche sie so darstellt, wie sie ohne die im Auge vorhandenen Veränderungen des Lichtes erscheinen würden. In der That alle Farben, deren Strahlen Fluorescenz in der Retina erregen, erscheinen zu wenig gesättigt, sie müssen daher eigentlich in größerem Abstand vom Weiß gerückt werden, als die Beobachtung ergibt. Alle Farben, deren Strahlen merklich absorbiert werden, erscheinen bei einer gewissen objectiven

1) Aubert, Netzhaut S. 144 ff.

Lichtstärke relativ zu wenig hell und haben daher eine zu große Distanz vom Weiss erhalten. Es soll hier die den Beobachtungen unmittelbar entsprechende Form gefunden werden.

Es geht aus dem Mischungsgesetze hervor, daß die Farbentafel ausgezeichnet seyn wird, ausser durch die Lage je zweier Complementärfarben auf einer durch den Ort des Weiss gehenden Geraden, noch durch die weitere Eigenthümlichkeit, daß der geometrische Ort aller Farben vom Roth bis zur Linie *b* und aller vom Violett bis zur Linie *F* je eine Gerade ist. Diese Geraden sind verbunden an ihren innern Enden durch eine kurze bogenförmig gekrümmte Linie, das Gebiet des Grün, an ihren äußern Enden durch eine dritte Gerade, den geometrischen Ort der gesättigten Purpurtöne.

Dieser allgemeine Charakter der Farbencurve muß sich in allen Formen wiederfinden. Ihre nähere Gestalt hängt bekanntlich ab von der Wahl von vier Parametern und kann daher durch gewisse Bedingungen gewisse Eigenschaften annehmen. Diese sind freilich nicht ganz beliebig wählbar. So ist es beispielsweise ganz unmöglich, der Farbencurve die Kreisform von Newton¹⁾ zu geben: denn diese implicirt, daß je zwei endlich von einander entfernte Farben Mischfarben erzeugen, die weniger gesättigt sind als die dazwischen liegenden Töne des Spectrum.

Es sollen nach dem Vorgange des Hrn. Helmholtz die Einheiten der Farben so gewählt seyn, daß ihre Mengen gleich sind, wenn sie dem Auge gleich hell erscheinen²⁾. Dann wird die Curve der Farben sehr nahe die von Hrn. Helmholtz gegebene Form annehmen, nur ihre beiden Schenkel werden statt leicht gebogen, gerade ausfallen. Die äußern Gränzen dieser Geraden sind gebildet von dem äußersten Roth und dem brechbarsten Tone des Violett, der noch keine Umkehr zum Blau zeigt; die innern Gränzen fallen nach den obigen Bestimmungen mit den Linien *b* und *F* zusammen. Der Scheitel des sie verbindenden Bogens

1) Newton, *Optice lib. I., pars II. prop. 11.*

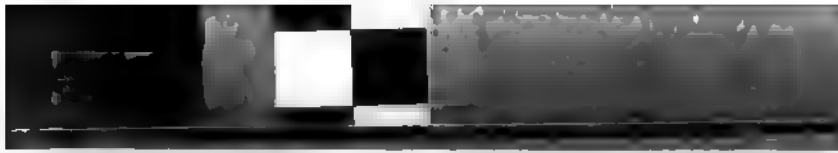
2) Helmholtz, *Pogg. Ann. Bd. 94, S. 24. Optik S. 288.*

darf als identisch betrachtet werden mit der oben bestimmten Wellenlänge des Grün, die mit Roth und Violett gleiche Sättigungsverminderung der Mischfarbe gab: 506,3.

Die angedeutete allgemeine Form der Tafel darf wohl mit Recht als eine allgemeine Eigenschaft des normalen Auges angesehen werden. Die specielleren Momente derselben bleiben immer Eigenthümlichkeiten des grad beobachtenden Auges. Wenn ich mir erlaube, einige Bemerkungen über diesen nähern Verlauf beizufügen, so können sie daher im Allgemeinen nur individuelle Gültigkeit haben.

Die relative Lage der ausgezeichneten Punkte der Farbencurve suchte ich durch die Ermittlung der complementären Wellenlängen zu Roth und Violett näher zu bestimmen. Analog zu den früheren Versuchen stellte ich neben einander zwei weisse Felder her, das eine aus den zwei complementären Farben des Spectrum gebildet, das andere von unzerlegtem Sonnenlichte gewonnen. Im Schirme S_1 wurden beide Spalten benutzt. Sie lieferten zwei Spectren auf S_2 , denen leicht eine solche relative Lage gegeben werden konnte, daß die beiden zum Voraus annähernd bekannten Complementärfarben durch den einen Spalt in S_2 fallen, während der andere für das Weiss disponibel blieb. Letzteres wurde, wie oben, von einem Spalt in S_1 durch doppelte Reflexion seiner Strahlen an einem seitlichen Spiegel und an der hintern brechenden Fläche des Prisma gewonnen. Jener Spalt in S_1 wurde nun genauer auf eine dunkle Linie im Roth oder Violett eingestellt. Der die Complementärfarbe liefernde Spalt in S_1 war dann so lange zu verschieben, bis die beiden weissen Felder möglichst gleich ausfielen. War dies erreicht, so wurden die dunkeln Linien der Complementärfarben beobachtet und aus ihnen wie oben die Wellenlänge der Farbe abgeleitet.

Die Bestimmungen zeigten bei Wiederholungen sehr gute Uebereinstimmung für jedes einzelne Auge. Dagegen stellte sich durchweg ein kleiner Unterschied für dieselbe Bestimmung bei beiden Augen ein, der zwar gering, aber doch immer grösser als die Schwankungen der Werthe für jedes einzelne Auge, ausfiel. Die folgende Tabelle giebt die



Resultate meiner Messungen. An der rothen Gränze des Spectrum konnte ich wegen zu rasch sinkender Helligkeit nicht über die Linie *C* hinausgehen; am violetten Ende war aus gleicher Ursache keine Bestimmung für *H* möglich; ohne die Spalten zu breit zu machen, konnte ich hier die von Hrn. Ditscheiner mit *B* bezeichnete Linie nicht überschreiten. Ich wählte daher geradezu *C* und *B* als die Töne des Roth und Violett.

Farbe	Wellenlänge	Compl. Farbe	Wellenlänge	
			links	rechts
Roth	<i>C</i> = 655,9	Blaugrün	487,5	486,5
Violett	<i>B</i> = 422,5	Gelb	559,1	560,8

Diese Werthe¹⁾ weichen beträchtlich von den Messungen des Hrn. Helmholtz²⁾ ab und bedingen demgemäß eine etwas andere Lage des Weifs in der Tafel für meine Augen.

Aus den discutirten ausgezeichneten Punkten der Farbencurve und unter Berücksichtigung der Angaben des Hrn. Helmholtz über die relative Sättigung der Farben suchte ich in Fig. 4 Taf. III die wahrscheinlichste Form dieser Farbenschemata zu geben. Als genau ist in ihr jedoch nur die

1) Nach den Bestimmungen des Hrn. Ångström (*Recherches sur le spectre solaire*), die ich zu meinem Bedauern erst nach Abschluss der vorliegenden Arbeit kennen lernte, ergeben sich die obigen für die Farbenmischung charakteristischen Wellenlängen in Zehnmilliontel Millimetern:

1. Grün, eine Sättigungsabnahme bedingend:

untere Gränze	$\lambda_1 - \lambda_2$	5183,1 - 5166,9
obere Gränze	λ'	4860,7.
2. Grün, gleiche Sättigungsverminderung nach beiden Seiten bedingend:

sichtbare Linien (vergl. S. 480)			
5017,6	5040,1 und 5041,2	5098,1	
5026,4	5049,3 und 5051,0	5107,0	
wahrscheinlicher Werth		5062,3.	
3. Complementärfarben

zu Roth <i>C</i> = 6562,1	4875,3	4865,5
zu Violett <i>B</i> = 4226,4	5593,1	5608,9.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 15. Optik S. 277.

Natur des geometrischen Ortes der Farben von *C* bis *b* und von *B* bis *F*, sowie der gesättigten Purpurtöne anzusehen; die relativen Lagen aller Farben zu einander und zu Weiss sind rein geschätzt. Eben deswegen können auch die streng geforderten Reductionen der Ort des Blaugrün und des brechbaren Endes des Spectrum hier von keiner weiteren Bedeutung seyn. Die Verschiedenheit der Tafeln für meine beiden Augen sind nur gering; sie ergeben sich leicht aus den Unterschieden der Complementärfarben, die für das linke Auge eine kleine Verschiebung des Ortes des Weiss gegen die blauen Töne hin verlangen. —

Hr. Maxwell¹⁾ hat seine Farbensafel nach dem allgemeinen Princip, welches die Intensitäten der Grundfarben für willkürlich erklärt, construiert: demgemäss mußte die Gestalt jener Tafel eine andere seyn als die der oben abgeleiteten, insbesondere sind am violetten Ende alle Farbtöne sehr zusammengedrängt. Abgesehen hievon hat nun zwar die Tafel des Hrn. Maxwell mit der obigen das gemeinsame, daß auch sie für die Orte zweier Gruppen von Spectralfarben zwei Gerade aufweist. Wesentlich verschieden sind aber die Orte des äußersten Roth und des Indigo in der Nähe einer Geraden, welche das brechbarste Roth mit dem brechbarsten Cyan verbindet. Die Complementärfarben fallen ganz anders aus als die Messungen des Hrn. Helmholtz. Der die Geraden verbindende Bogen hat eine weniger brechbare Lage im Spectrum relativ zu dem oben bestimmten. Es ist weder möglich, die Ursachen dieser Unterschiede alle in individuelle Eigenthümlichkeiten der Augen zu verlegen, noch, sie in etwaiger Verschiedenheit der Vollkommenheit der Versuche zu suchen. Die Differenzen der Tafeln müssen also auf einer wesentlichen Verschiedenheit der beiden Bestimmungen beruhen.

So viel ich übersehe, kann diese nur die seyn: Hr. Maxwell hat seine Tafel aus quantitativen Bestimmungen von Lichtstärken berechnet, während die oben gegebene aus qualitativen Versuchen gefolgert ist. Daraus folgt zunächst.

1) *Phil. Trans.* 1860 p. 57.



dafs ebensowohl Fluorescenz und Absorption im Auge, als Absorption in Prismen und Linse auf die Resultate seiner Messungen von Einfluss seyn mufsten. Fluorescenz ist im Violett und Indigo durchweg und bei gröfseren Intensitäten auch im Cyanblau wohl zu berücksichtigen. Absorption mufste für dieselben Strahlen, die Fluorescenz erregen, für das Blaugrün im gelben Flecke und für das brechbarere Ende des Spectrum in Prismen und Linse vorhanden seyn. Nun erfolgt allerdings die Absorption proportional der Stärke des auffallenden Lichtes, und die Einheiten der Grundfarben sind willkürlich wählbar. Daher konnten Absorptionerscheinungen von keinem wesentlichen Einflusse auf die Construction seyn. Anders aber die Fluorescenz. Berücksichtigt man diese, so ordnen sich die Orte des Indigo in die Fortsetzung des geometrischen Ortes der Töne von Grün bis Cyan. Nach den Maxwell'schen Tafeln wäre das Indigo im spectralen Sättigungsgrade mischbar aus brechbarerem Roth und brechbarstem Cyan. Ich habe diesen Versuch mit besonderer Sorgfalt angestellt: es gelang mir aber nie, auch nur annähernd jenen Sättigungsgrad zu erreichen. Vielleicht ist in den Abweichungen, welche die Töne beider Enden des Spectrum zeigen, auch die von Hrn. Maxwell selber angedeutete Unsicherheit der Bestimmung zu berücksichtigen; dies dürfte namentlich für den in seinen beiden Tafeln auffallend schwankenden Ort des äufsersten Roth gelten.

3. Zur physiologischen Farbentheorie.

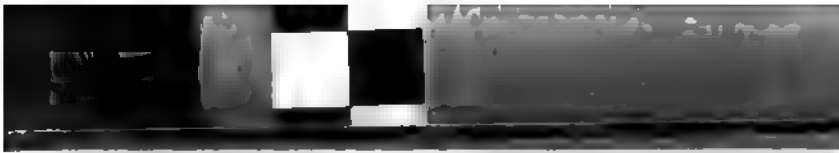
Die Bestimmung der physiologischen Grundfarben hat eine Eigenschaft des Auges zum Angelpunkt; sie verlangt daher eine Variation dieser Eigenschaften und kann unter Voraussetzung constanter physiologischer Zustände des Auges nie gewonnen werden. Daraus folgt, dafs aus den Mischungsversuchen für das normale Auge allein eine Bestimmung der Grundfarben strenge gar nicht möglich ist. In dem besonderen Falle aber, wo die Existenz dreier einfacher Farben sich aus denselben ergibt, sind mit gröfser

Wahrscheinlichkeit diese auch als die Grundfarben anzusehen. Denn ist die thatsächliche sensorielle Zusammensetzung der Farben aus drei Grundfarben nachgewiesen und lassen sich in Wirklichkeit durch Mischung dreier bestimmter Farben die übrigen erhalten, so ist die einfachste Annahme die, daß jene subjective Zusammensetzung diese objectiv möglich sey; und wenn in Wirklichkeit gewisse Empfindungen nie durch Zusammensetzung erhalten werden können, so berechtigt Nichts anzunehmen, daß sie zusammengesetzt sind. Bindend ist freilich dieser Schluß nicht; auch bei Voraussetzung einfacher Farben könnten immer noch drei Grundfarben angenommen werden, welche gesättigtere Abstufungen solcher Farben wären, die sich aus jenen mischen lassen.

Einfache Farben stellten sich oben zwar nicht in voller Strenge, aber doch angenähert heraus. Aus den Mischungsversuchen folgt daher jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die physiologischen Grundfarben Roth, Grün ($\lambda = 506,3$) und Violett sind. Die Sättigungsverminderung, welche das Grün in allen Mischungen bedingt, verlangt aber, daß die Grundfarbe Grün gesättigter sey als das Grün des Spectrum. Die Aenderung des Tones jeder Farbe bei sehr vermehrter Intensität des Lichtes, Ermüdungserscheinungen und gewisse Beobachtungen an Farbenblinden fordern außerdem, daß alle drei Grundfarben wesentlich gesättigter seyen als das Roth und Violett des Spectrum und jenes schon gesättigtere Grün.

Die Annahme von Roth und Grün als Grundfarben ist mit den aus der Untersuchung Farbenblinder gewonnenen Resultaten in voller Uebereinstimmung. Die dritte Grundfarbe ist durch solche Untersuchungen nicht ermittelt; die Santoninerscheinungen, die einen Ersatz dafür bieten möchten, können, wie Hr. Hüfner¹⁾ gezeigt hat, auf eine Lähmung Violett empfindender Fasern zurückgeführt werden. Daß Violett und nicht Blau als dritte Grundfarbe erscheint, hat insofern etwas Auffallendes, als die erstere Empfindung sich schon wieder dem Roth nähert. In dem Umstand aber,

1) Archiv f. Ophthalmologie XIII. 2. 309.



daß die Schwingungszahl der violetten Strahlen ungefähr die doppelte ist von der des Roth, die Ursache eines Mitschwingens der rothen Fasern bei dieser Wellenlänge und darum einen Wahrscheinlichkeitsgrund für das Blau als dritte Grundfarbe zu sehen, scheint mir den experimentell begründeten Ansichten über das Wesen der Nervenregung zu widersprechen. Keine der Grundfasern schwingt für die tiefere ultraroth Octave mit; und wie die Consequenzen der Theorie des Mitschwingens mit den Thatsachen stimmen, ist oben angedeutet. Neben Roth und Grün ist Violett von den Begründern der Theorie, Young und Helmholtz, Blau von den HHrn. Maxwell und Fick angenommen worden¹⁾.

Aus der Farbentafel läßt sich das Curvensystem ableiten, welches die Vertheilung der Erregung in den drei Faser-gattungen (oder die relativen Intensitäten der drei verschiedenen Erregungsprocessse in derselben Faser) als Function der Wellenlänge im Spectrum darstellt; es muß dabei die Gesamterregung für alle Farbtöne als constant angenommen werden. Abstrahirt man zunächst von der unbekannten Differenz der Sättigung, welche die Grundfarben Roth und Violett gegenüber den entsprechenden Spectralfarben und die Grundfarbe Grün relativ zu dem Grün zeigt, das eine dem Durchschnitt der Geraden *Cb* und *BF* der Tafel (Fig. 4 Taf. III) entsprechende Sättigung hat, so kann man den Verlauf dieser Curven bis auf die Lage der Abscisse annähernd angeben (Fig. 5). In den Tönen *C*, *Gr* und *B*, welche den Grundfarben entsprechen, muß je eine der Fasern maximal erregt seyn; in *Gr* ist diese maximale Erregung aber verbunden mit einer kleinen Erregung der beiden andern Fasern. Für die Intervalle *Cb* und *BF* ist die Erregung wechselnd auf je zwei Fasern vertheilt, in dem Gebiete *bF* ist Erregung in allen dreien vorhanden. Unter Berücksichtigung jener Sättigungsdifferenz ist die Abscisse tiefer (nach *C'Gr'B'*) zu verlegen und die Curve des Roth und Violett

1) Young, *Lectures I*, p. 429.
Helmholtz, *Optik* S. 291
Maxwell, *Trans.* 1860 p. 78.
Fick, *Anat. u. Phys. d. Sinnesorg.* S. 292.

von den Punkten *b* und *F* an, wo sie in die Richtung *CB* übergehen, über die übrigen Töne des Spectrum zu verlängern.

Dieses Curvensystem ermöglicht die Ableitung eines zweiten, welches die Vertheilung der elementaren Empfindungsintensitäten bei constanter Gesamterregung für die verschiedenen Farbentöne des Spectrum darstellt. Die Untersuchungen der HHrn. Fechner und Fick machen es nämlich höchst wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit, in welcher die Empfindungsintensität von der Nervenerrregung steht, eine logarithmische Function ist. Diese müßte zwar für die verschiedenen Fasergattungen der Retina von verschiedenem Grade seyn; doch mag hiervon, da die Verhältnisse ja alle nur geschätzte sind, abgesehen werden. Für die mittleren Grade der Gesamterregung nehmen dann die Curven für die elementaren Empfindungen ungefähr die in Fig. 6 Taf. III gegebene Form an und die jedesmalige Summe der elementaren Empfindungen wird durch die stärker gezeichnete Curve angedeutet. Für eine bestimmte Gesamterregung nimmt diese Summe also für die Grundfarben die kleinsten, für Gelb und Blau die größten Werthe an.

Dies führt nun auf einen fundamentalen Punkt der Theorie. Wenn auch nicht gerade angenommen werden darf, daß die Intensität der Farbenempfindung gleich sey der Summe der Intensitäten der elementaren Empfindungen, so ist es andererseits doch unwahrscheinlich, daß diese sehr verschiedenen Summen derselben Farbenintensität entsprechen. Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, daß mit der Summe der elementaren Empfindungsintensitäten auch die Intensität der Farbe wächst. Dann läßt sich die gefundene Beziehung auch so aussprechen: Für eine bestimmte Gesamterregung ist die Intensität der Farbenempfindung (die Helligkeit) für die Grundfarben die kleinste, für Gelb und Blau die größte. Dies entspräche der punktierten Linie der Fig. 6 Taf. III.

Umgekehrt muß jetzt für eine gegebene Intensität der Empfindung (Helligkeit) die größte Erregung stattfinden,



wenn sie einer Grundfarbe angehört, kleinere, wenn sie gemischten zukommt. Wenn die Erregung nur in einer Grundfarbe stattfindet, ist die Empfindung am schwächsten, wenn sie auf zwei gleichmäßig vertheilt ist, ist letztere am größten. Auf alle drei Fasern ausgedehnt folgt für das Weiße, daß es bei einer gegebenen Intensität die kleinste Gesamterregung erfordert.

Es ergeben sich hieraus einige interessante Consequenzen. Bei intermittirender Beleuchtung z. B. muß für das Zustandekommen einer gleichmäßigen Empfindung die Summe der Dauer eines hellen und dunkeln Sectors, gleiche Helligkeit vorausgesetzt, für die Grundfarben die größte seyn. Die positiven Nachbilder der Grundfarben müssen am längsten dauern. Wenn die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Nervenerrregung mit der Größe der letzteren wächst, so muß eine Mischfarbe *est. par.* eine größere Zeit für die Wahrnehmung erfordern, als die Grundfarben. Die experimentelle Untersuchung dieser Punkte muß rückwärts Licht auf die gemachte Hypothese werfen.

Ähnliche Bemerkungen lassen sich über die Beziehungen zwischen Reiz und Empfindung anstellen; hier finden die Entwicklungen, die Hr. Fechner über die Vertheilung der Empfindungsintensitäten macht ¹⁾, Anwendung. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Constanten in den Functionen, welche die Abhängigkeit der Erregung vom Reiz ausdrücken, für die verschiedenen Fasergrößen sehr verschieden ausfallen müssen ²⁾.

1) Fechner, Psychophysik Bd. II, S. 68.

2) In meiner Mittheilung der obigen Versuche im Archiv für Ophthalmologie hatte ich versucht, die Farbentafel als ein Abbild der Mannigfaltigkeit der Farben aufzufassen. Diese Art ihrer Darstellung schien sich mir deshalb zu empfehlen, weil die Beziehungen der Farben dann in leicht übersichtbaren Constructionen vorlagen. Sie verlangt aber, daß als Helligkeit der Farben die subjective eingeführt werde, was dem Begriff der Farbentafel, der objective Helligkeiten voraussetzt, widerspricht. Letztere muß gerade nach dem Vorgange des Hrn. Maxwell aus den objectiven Lichtmengen bestimmt werden.

V. Ueber die ungehinderte Drehung der beweglichen Leiter und des Solenöids am Ampère'schen Gestell; von Dr. Georg Krebs in Wiesbaden.

Wenn man einen beweglichen Leiter in der Form (Fig. 1 und 2 Taf. IV), wie sie gewöhnlich in den physikalischen Lehrbüchern angegeben wird (Pouillet-Müller, Wiedemann, Frick etc.) an das Ampère'sche Gestell (Fig. 3) ebenfalls in der Form, wie sie in den physikalischen Lehrbüchern angegeben zu werden pflegt, hängt, so stellt sich, nachdem durch Einleiten eines elektrischen Stromes der Leiter seine ostwestliche Stellung angenommen, beim Umkehren des Stromes der höchst unangenehme Uebelstand heraus, daß der Leiter sich immer so dreht, daß er an den horizontalen Armen pq und mn des Gestelles (Fig. 3) widerstößt: man muß ihn aus- und auf der andern Seite wieder einhängen, wenn er seine ostwestliche Stellung soll einnehmen können. Kehrt man abermals den Strom um, so zeigt sich derselbe Uebelstand von Neuem.

Dabei ist selbstverständlich vorausgesetzt, daß die horizontalen Arme mn und pq des Ampère'schen Gestells entweder von Süd nach Nord, oder von Nord nach Süd gerichtet sind.

Daß der bewegliche Leiter wirklich die vorhin angegebene Drehung bei der Umkehrung des Stromes machen müsse, läßt sich leicht aus der Theorie ableiten.

Der Erdstrom ef (Fig. 1 Taf. IV), welcher von Ost nach West geht, wird als so weit von dem beweglichen Leiter $abcd$ angenommen, daß die Einwirkungen desselben auf die horizontalen Arme ad und bc einander aufheben¹⁾. Ist der Leiter in seiner richtigen Stellung (2), so herrscht *stabiles* Gleichgewicht: der Leiter kehrt wieder in diese

1) Wiedemann, Lehre vom Galvanismus, II. Band, 1. Abtheilung, S. 56 u. f.

seine Stellung zurück, wenn er aus derselben gebracht wird; denn der Erdstrom sucht die eine verticale Seite cd des Leiters nach Osten, die andere verticale Seite ba aber nach Westen zu bewegen. Es wirken also an den Seiten cd und ba zwei gleiche und ungleichsinnig parallele Kräfte, welche (in Bezug auf das vom Leiter umschlossene Viereck) nach Außen gerichtet sind. Befindet sich nun der Leiter genau in der Ebene von Ost nach West, so fallen die zwei gleichen und entgegengesetzten Kräfte in dieselbe Gerade und heben einander auf. Wird aber der Leiter nach der einen oder der anderen Seite etwas aus seiner ostwestlichen Richtung gebracht, so bilden die zwei genannten Kräfte ein Kräftepaar und wirken jedesmal so, daß sie den Leiter in seine ursprüngliche Stellung zurückzubringen streben; *das Gleichgewicht ist also stabil.*

Keht man jetzt den Strom in dem Leiter $abcd$ um, fließt er in demselben, wie in (1) angedeutet, so sucht der Erdstrom den einen verticalen Arm cd nach Westen, den andern ba nach Osten zu bewegen. An den Armen cd und ba wirken also zwei gleiche und ungleichsinnige parallele Kräfte, welche (in Bezug auf das vom Leiter umschlossene Viereck) nach Innen gerichtet sind. Steht der Leiter genau in der Richtung von Ost nach West, so fallen die Richtungen der zwei genannten Kräfte in dieselbe Gerade und heben einander auf. Bringt man aber den Leiter etwas aus seiner Lage heraus (indem man ihn um seine verticale Mittellinie dreht) einerlei ob nach der einen, oder der andern Seite, so bilden die zwei Kräfte ein Paar, welches den Leiter nicht wieder in seine ursprüngliche Richtung zurückzutreiben, sondern ihn in die entgegengesetzte zu bringen treibt: *das Gleichgewicht ist also labil.*

Zugleich erhellt, daß wenn ein beweglicher Leiter bei labilem Gleichgewicht (1) genau in der Lage von Ost nach West sich befindet, er trotz seiner verkehrten Stellung in derselben verharrt und daß es ihm gleichgültig ist, nach welcher Richtung er sich drehen soll, vorausgesetzt, daß sonst keine Einwirkungen auf ihn stattfinden. Der geringste Stoß

nach rechts oder links bringt ihn aus seinem falschen Gleichgewicht und er vollführt nach der Seite hin, nach welcher er aus seiner Gleichgewichtslage gebracht worden, eine Drehung um 180° . Anfänglich freilich, wenn er sich erst um wenig aus seiner labilen Gleichgewichtslage entfernt hat, ist die Drehkraft sehr gering, das Moment des Paares ist sehr klein; erst allmählig wird dasselbe größer und erlangt sein Maximum, wenn sich der Leiter um 90° gedreht hat, worauf es wieder abnimmt, um in der gerade entgegengesetzten Lage gleich Null zu werden. Zugleich tritt in dem Moment, wo die Drehung 90° erreicht hat, der Uebergangspunkt ein, wo das Einwärtswirken des Kräftepaars in ein Auswärtswirken übergeht.

Befindet sich also ein beweglicher Leiter $abcd$ (Fig. 5 Taf. IV) am Ampère'schen Gestell im stabilen Gleichgewicht und kehrt man nun den Strom im Leiter um, so kann der Erdstrom gar keine Drehung bewerkstelligen, wenn der Leiter genau von Ost nach West steht. Nun stellt sich aber der Leiter nie genau von Ost nach West und zwar aus dem Grunde, weil der im Ampère'schen Gestell kreisende Strom eine Einwirkung auf denselben ausübt. Wie aber ist diese Einwirkung beschaffen? Die horizontalen Arme mn und pq des Gestells haben die Richtung von Süd nach Nord (oder umgekehrt) und es steht die Ebene des Leiters, wenn sie genau von Ost nach West geht, auf der Richtung der Arme mn und pq senkrecht; die zwei verticalen Arme ad und bc erfahren demnach von Seiten der verticalen Stangen e und f keinerlei Einwirkung, denn sie sind nahezu gleichweit von ihnen entfernt. Auch kann man annehmen, daß die Einwirkung des Armes mn gegen die des Armes pq verschwinde, so daß im Wesentlichen nur die Einwirkung von pq auf ab zu beachten ist.

In der normalen Lage nun — im stabilen Gleichgewicht — sucht der Strom in pq (Fig. 6) den Arm ab in der Richtung des Pfeiles zu drehen, in dem sich die Ströme in ab und pq einander parallel zu stellen suchen; daher kann sich denn auch der bewegliche Leiter nie genau von

Ost nach West stellen; er dreht sich mit dem Ende b , so lange nach Süden (in die Lage $b'a'$), bis das Kräftepaar, welches in Folge des Erdstromes an dem Leiter wirkt, vereint mit der Reibung, dem Kräftepaar, welches in Folge der Einwirkung des in pq laufenden Stromes auf ba wirkt, das Gleichgewicht halten kann.

Kehrt man jetzt den Strom in dem beweglichen Leiter um, so dreht sich ba in der Richtung des Pfeiles (Fig. 7 Taf. IV) weiter um, denn 1) sucht sich der Strom in ba dem in pq gleichsinnig parallel zu stellen und 2) dreht sich bei labilem Gleichgewicht der Leiter nach der Richtung, nach welcher er aus seiner Gleichgewichtslage gebracht worden. Nun stehen aber die umgebogenen Enden des Leiters nach Westen (Fig. 5 Taf. IV) und es muß deshalb der Leiter bei seiner Drehung nach Südwesten gegen die horizontalen Arme des Ampère'schen Gestells anstoßen, so daß er seine Drehung nicht vollführen kann.

Wird nun der Leiter aus- und auf der andern Seite eingehängt, so stellt er sich jetzt so, daß er wieder nicht genau von Ost nach West steht (Fig. 8 Taf. IV), sondern daß b in die Lage b' (etwas nach Süden) zu liegen kommt. Kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 9 Taf. IV), so wirken der Erdstrom und der Strom in pq vereint und bringen eine Drehung des Leiters in der Richtung des Pfeiles zu Wege, wobei der Leiter abermals widerstößt und seine Drehung nicht ausführen kann.

Daß ein beweglicher Leiter seine Drehung bei der Umkehrung des Stromes nicht ausführen kann, ist höchst lästig und es fragt sich nun, wie dies zu vermeiden sey. Hierzu bedarf es nur einer sehr einfachen Umänderung des beweglichen Leiters: man biegt die Drahtenden nach der entgegengesetzten Seite (Fig. 10 Taf. IV) und zwar das kleinere um das größere herum, so aber daß es dasselbe nicht berührt.

Daß ein solcher Leiter sich stets so dreht, daß er seine halbe Umdrehung bei der Umkehrung des Stromes ohne

anzustossen vollführen kann, wird aus dem Nachstehenden leicht klar werden.

Wird unser Leiter an das Ampère'sche Gestell gehängt und der Strom, wie Fig. 11 Taf. IV zeigt, eingeleitet, so stellen sich die Umbiegungen der Drahtenden nach Osten; doch steht der Leiter auch hier nicht *genau* von Ost nach West: er stellt sich so, daß *b* etwas nach Süden, in die Lage *b'*, rückt (Fig. 12 Taf. IV) — der untere Arm *pq* des Ampère'schen Gestells sucht die Seite *ab* so zu stellen, daß der Strom in beiden gleichsinnig parallel läuft. Kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 13 Taf. IV), so wirken der Strom in *pq* und der Erdstrom vereint auf den Leiter so, daß *b* nach Süden zu geht, die Umdrehung also in der Richtung des Pfeiles erfolgt; und da die Umbiegungen der Drahtenden nach Osten stehen, so ist eine halbe Umdrehung ohne Anstoss ausführbar. Schliesslich nimmt der Leiter eine solche Stellung an, daß die Umbiegungen der Drahtenden nach Westen stehen und der Strom in *pq* und *ab* so läuft, wie Fig. 14 Taf. IV angiebt. Allein auch hier stellt sich der Leiter nicht genau von Ost nach West; *ab* rückt in die Lage *a'b'* und kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 15 Taf. IV), so wirken der Strom in *pq* und der Erdstrom vereint so, daß sich der Leiter in der Richtung des Pfeiles umdreht. Auch diese Umdrehung ist ohne Anstoss ausführbar.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn die horizontalen Arme des Ampère'schen Gestells nicht von Süden nach Norden, sondern von Norden nach Süden stehn.

Der Versuch bestätigt das Gesagte vollkommen.

In ähnlicher Art kann man auch Solenoïde construiren, welche sich immer so drehen, daß sie nicht an den horizontalen Armen des Ampère'schen Gestells anstossen.

Fig. 16 Taf. IV zeigt ein solches Solenoïd. Der horizontale Querarm *ab* steht etwa 3" (obwohl auch schon 2" genügen) über den Windungen, welche beliebig rechts oder links gewunden seyn können, jedoch so, daß ihre Ebenen auf der Axe des Solenoïds möglichst senkrecht stehen. Das

kleinere Ende rs biegt sich um das grössere uv so herum, daß es dasselbe nicht berührt, wobei es einerlei ist, ob die Drahtenden rs und uv von a nach b , oder umgekehrt gerichtet sind. Wird das Solenoid an das Ampère'sche Gestell gehängt, so muß der horizontale Querdraht ab des Solenoids dicht unter dem unteren horizontalen Arm pq des Ampère'schen Gestells hergehen. Selbstverständlich muß das Ampère'sche Gestell so gerichtet werden, daß seine horizontalen Arme entweder von Ost nach West, oder von West nach Ost gehen, resp. auf der Richtung der Declinationsnadel senkrecht stehen.

Die Einwirkung des in pq fließenden Stromes auf den im Querdraht ab fließenden verhindert nun, daß die Axe des Solenoids genau die Richtung der Declinationsnadel einnimmt, ganz so, wie dies bei den beweglichen Leitern auseinandergesetzt worden. Wird jetzt der Strom umgekehrt, so tritt labiles Gleichgewicht ein und das Solenoid dreht sich nach der Seite hin um 180° , nach welcher es bereits durch die Einwirkung von pq auf ab verschoben gewesen ist. Diese Drehung erfolgt aber, wie aus dem in Betreff der beweglichen Leiter Gesagten hervorgeht, stets so, daß das Solenoid seine halbe Umdrehung ohne Anstoß vollführen kann.

Hiermit soll aber nicht gesagt seyn, daß es nicht auch andere Solenoide gäbe, welche sich ohne anzustossen drehen. Man kann z. B. den Strom im Arm pq auf die Windungen selbst in geeigneter Weise einwirken lassen. Dabei darf man den horizontalen Querdraht ab natürlich nicht über den Windungen herführen, sondern man muß ihn durch die Axe des Solenoids gehen lassen, wie dies ja auch häufig geschieht. Nach meinen Versuchen aber ist diese Methode weniger zuverlässig, weshalb ich die vorhin erklärte Einrichtung vorziehen möchte.

VI. *Ueber die Spannung flüssiger Lamellen;* *von R. Lüd t g e.* ¹⁾

Die Capillaritäts-Theorie weist nach, daß die mannigfachen Erscheinungen, welche ihrem Gebiete angehören, zurückzuführen sind auf Molecular-Kräfte, welche, wenn auch im Innern einer Flüssigkeit thätig, doch nur in einer dünnen Oberflächenschicht derselben Bewegungs- und Spannungswirkungen hervorzubringen im Stande sind.

Es ist klar, daß deshalb diese Erscheinungen unabhängig seyn werden von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, an deren Oberfläche sie stattfinden, so fern dieselbe nur größer ist, wie der Wirkungsradius jener Molecular-Kräfte. So lange man denselben als verschwindend klein betrachtete, war es erlaubt, diese Unabhängigkeit als vollkommen anzunehmen und z. B. bei der Spannung flüssiger Lamellen die Dicke derselben außer Acht zu lassen. Dieser Standpunkt ist wesentlich verrückt worden, seitdem neuere Untersuchungen, besonders eine interessante Arbeit des Hrn. Quincke ²⁾ dargethan haben, daß der Wirkungsradius, wenn auch eine geringe, so doch merkliche Größe ($\frac{1}{50000}$ mm) besitze; es erscheint nothwendig, die Capillaritäts-Erscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, so fern dieselbe geringer ist als die Größe des Wirkungsradius aufzufassen und in Bezug auf die Lamellartheorie insbesondere treten zwei Fragen in den Vordergrund. Erstens, bis zu welcher Gränze es erlaubt sey, die Spannung der Lamellen als unabhängig von ihrer Dicke zu betrachten und zweitens, in welcher Weise sich über diese Gränze hinaus der Einfluß der Dicke der Lamelle auf die Spannung derselben äußert. Die Theorie, um auch diese zu erwähnen,

1) Diese Untersuchung ist im physikalischen Laboratorium des Hrn. G. Magnus angestellt.

2) Ueber die Entfernung, in welcher die Molekular-Kräfte der Capillarität noch wirksam sind. Pogg. Ann. 1869, Bd. 137, S. 402.

macht wahrscheinlich, und Plateau hat die Folgerung ausgesprochen, daß die Spannung einer Lamelle bei geringerer Dicke selbst geringer werde, da die Anzahl der wirkenden Moleküle selbst eine geringere sey. Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, beide Fragen auf dem Wege des Experiments zu erledigen.

Wenn man die beiden kreisförmigen Oeffnungen einer cylindrischen Röhre durch ebene Lamellen schließt, was leicht in der Weise zu bewirken ist, daß man den ganzen Rand der Oeffnung mit einer schon gebildeten ebenen Lamelle von etwas größerem Umfang in Berührung bringt und man bläst Luft in den jetzt geschlossenen cylindrischen Raum, entweder durch ein Ansatzrohr oder durch eine Glasröhre mit zugespitztem Ende, das direct durch eine der Lamellen in den Cylinder gesteckt wird, so werden sich die vorher ebenen Lamellen aufblähen, durch die Vermehrung des Luftdruckes im Innern Lamellen bilden, die fast genau Kugelscalotten sind. Wenn beide Calotten gleiche Spannung besitzen, werden auch ihre Radien einander gleich seyn müssen, da, wie Dupré gezeigt hat, wenn P den Druck der inneren Luftmasse, t die Spannung und r den Radius der Kugelflächen bezeichnet, $P = \frac{4t}{r}$ ist. Für beide Lamellen hat aber P dieselbe GröÙe, t wird als gleich vorausgesetzt, also muß auch r in beiden gleich seyn. Ist aber nur P für beide Lamellen gleich, t dagegen verschieden, bildet man also die eine Lamelle aus Seifenlösung, so wird, da t für Saponinlösung bedeutend größer ist, als für Seifenlösung in demselben Maafse die Saponincalotte weniger gekrümmt erscheinen als die Seifencalotte.

Wenn man beide Lamellen aus derselben Flüssigkeit bildet, so werden im Allgemeinen beide Calotten auch denselben Radius haben. Außert aber die Dicke der Lamellen einen Einfluß auf ihre Spannung, so wird es sich ereignen können, daß, obgleich aus derselben Flüssigkeit bestehend, dennoch beide Calotten verschiedene Krümmung besitzen, wenn sie nämlich verschieden dick sind und es

wäre möglich, nicht allein diesen Einfluss der Dicke nachzuweisen, sondern ihn auch zu analysiren, da die weniger gekrümmte Lamelle die stärkere Spannung besitzen muss.

In der That ist ein solcher Einfluss der Dicke leicht auf diese Weise darzuthun: Man lasse zu diesem Zweck zwischen der Bildung der beiden Lamellen einige Zeit verstreichen, so dass, wenn die zweite hervorgebracht wird, die erste bereits durch die Ordnung ihrer Farben anzeigt, dass ihre Dicke eine sehr geringe geworden ist; wenn man nun Luft in den Cylinder bläst, so werden stets die beiden Calotten verschiedene Krümmung zeigen und zwar ist die der letzt gebildeten Lamelle die grössere, d. h. ihre Spannung die geringere, während die dünne Lamelle geringere Krümmung, grössere Spannung zeigt.

Diese Thatsache tritt sehr deutlich ein, wenn man zwischen der Bildung beider Lamellen längere Zeit verstreichen lässt, aber selbst, wenn man die zweite Lamelle fast unmittelbar nach der ersten bildet, ist die Verschiedenheit der Krümmung stets in derselben Hinsicht nachweisbar, dass nämlich die zuerst gebildete Lamelle weniger gekrümmt ist, als die letzt gebildete, woraus nicht allein hervorgehen würde, dass bei geringerer Dicke die Spannung eine grössere wird, sondern auch, dass fast unmittelbar nach der Entstehung einer Lamelle sich dieser Einfluss der Dicke auf ihre Spannung zeigt, dass mithin die Dicke der Lamellen fast immer kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius, der letztere also entgegen früheren Annahmen, eine sehr merkliche Grösse besitzen muss. Diese Versuche sind sowohl mit Glas- als Metallcylindern, sowohl mit Seifenlösung, als mit Quillaja-Decoct angestellt worden, und wenn auch keine genaue Messungen zweckmässig erschienen, so ergab die Beobachtung für einen Versuch mit Seifenlösung, dass während 5 Minuten die Spannung von 2,8 auf 2,84 gestiegen war.

Man könnte dieser Methode den Einwurf machen, dass dieselbe andere störende Elemente mit einschliesse, dass die



hygroskopische Eigenschaft des Glycerins, das der Plateau'schen Seifenlösung beigesetzt ist, mit der Zeit die Spannung einer Lamelle schon an und für sich vergrößern müsse, daß daher die beiden Lamellar-Calotten sich nicht blos in Bezug auf ihre Dicke, sondern auch in Bezug auf ihren Wassergehalt unterscheiden haben, da sie verschieden lange Zeit der feuchten Atmosphäre ausgesetzt waren. Dieser Einwurf aber würde einerseits die ähnlichen Versuche mit Quillaja-Decoct unberührt lassen, andererseits ist es leicht, sich des gewonnenen Resultates noch durch andere Versuche zu versichern.

Wenn man auf eine Lamelle einen dünnen biegsamen Faden legt und zerstört die Lamelle auf der einen Seite des Fadens oder ersetzt sie durch eine Lamelle von geringerer Cohäsion, so wird in beiden Fällen, wie ich ausführlicher in einer früheren Untersuchung ¹⁾ gezeigt habe, der Faden sich convex und kreisförmig nach der Lamelle mit größerer Spannung ziehen. Die Form des Fadens, welcher zwei Lamellen verschiedener Spannung trennt, giebt deshalb ein sehr empfindliches Mittel ab, zu erkennen, welche Lamelle die größere Spannung besitzt. Bildet man in einem ebenen Drahtkreise eine Lamelle und neigt dieselbe etwas gegen den Horizont, so wird bald die Ordnung der Farben anzeigen, daß die Lamelle oben dünner wie unten geworden ist; befestigt man nun einen dünnen Seidenfaden (am besten einfachen Coconfaden) mit beiden Enden am Drahtkreise, so daß er in der Lamelle lose schwebt (Fig. 17 Taf. IV), so wird derselbe zuerst seiner Schwere gemäß, die Form einer Kettenlinie annehmen, die ihre convexe Seite nach unten kehrt.

Es ist hierbei wohl zu bemerken, daß ein solcher Faden und mag er noch so dünn seyn, nie eigentlich auf der Lamelle schwimmt, sondern dieselbe vollständig in zwei gesonderte Lamellen theilt, deren bewegliche Begrenzung er bildet, eine Thatsache, die äußerlich durch den plötzlichen

1) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander, Pogg. Ann. 1869. Bd. 137, S. 362.

Sprung der Farben zu beiden Seiten des Fadens hervortritt. Und in der That, da auf der einen Seite des Fadens sich die obere dünne, auf der anderen die untere dicke Lamelle befindet, so erleidet derselbe eine eigenthümliche und interessante Veränderung seiner Form: An einer Stelle beginnt er langsam aus der Convexität nach unten in eine solche nach oben überzugehen (Fig. 18 Taf. IV), die von ihm gebildete Curve zeigt einen Wendepunkt, der Theil des Fadens, der seine convexe Seite nach oben kehrt, wird immer gröfser, der andere immer kleiner und das Spiel endigt damit, dafs der Faden fast genau halbkreisförmig seiner Schwere entgegen nach oben gekrümmt ist (Fig. 19 Taf. IV). Löst man nun das eine Ende des Fadens vom Drahtkreise und überläfst es den wirkenden Kräften, so zieht sich der Faden rasch noch weiter nach oben in die Lamelle hinein, deutlich die von der oberen Lamelle ausgeübte Spannung verrathend. Dieser Versuch ist leicht anzustellen, nur vermeide man eine zu grofse Dicke des Fadens und eine zu starke Neigung der Lamelle, weil in beiden Fällen die Schwere des Fadens eine störende Rolle spielt.

Ebenso wie durch die Neigung läfst sich noch auf andere Weise die Lamelle zu einer Seite des Fadens dünner als die zur anderen machen. Die einfachste Methode wäre vielleicht die, dafs man einen Faden, ihn lose mit beiden Händen haltend, mit einer ebenen horizontalen Lamelle in Berührung bringe, so dafs er die ganze Lamelle durchschneidet, ohne straff gespannt zu seyn.

Bewegt man nun den ganzen Faden senkrecht zu seiner Hauptrichtung, so wird die eine der beiden Lamellen gröfser, die andere kleiner, die erstere wird in Folge dessen dünner als die zweite. Der Einflufs dieser Verschiedenheit der Dicke zeigt sich dadurch, dafs der Faden kreisförmig convex nach der dünneren Lamelle hinein gekrümmt ist und löse ich das eine Ende des Fadens, sich noch weiter in diese hineinzuziehen bestrebt ist.

Aehnlich verhält sich ein Faden, der in Schleifenform (Fig. 20 Taf. IV) auf eine Lamelle gelegt ist, so zwar, dafs

man die Schleife beliebig zuziehen und lösen kann. Zieht man die Schleife zu, so wird die innere eingeschlossene Lamelle dicker seyn wie die äußere ringförmige, die selbst wegen ihrer jetzt größeren Ausdehnung dünner geworden ist; die Schleife nimmt genau Kreisform an und zeigt deutlich das Bestreben, sich zu erweitern.

Es werden sich noch viele Methoden erinnern lassen, welche geeignet sind, die Lamelle auf einer Seite des Fadens dünner als die auf der anderen Seite zu machen; es genügt z. B. das Fortnehmen der Flüssigkeit der einen Lamelle mittelst eines Holzstäbchens; ebenso können diese Versuche sehr schön dadurch variirt werden, daß man nicht ebene, sondern gekrümmte Lamellen, z. B. Blasen, Schraubenflächen usw., anwendet; es genüge hier, diese Versuche soweit beschrieben zu haben, als sie zur Herleitung unseres Satzes nothwendig erscheinen. Nur noch einen Versuch möchte ich erwähnen, der, wenn er auch in seiner Erklärung mit den obigen Erscheinungen übereinstimmt, doch bestimmt ist, eine Lücke in einer von mir in diesen Annalen veröffentlichten Untersuchung¹⁾ »Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander« auszufüllen. In jener Arbeit, welche die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer andern, z. B. des Oels auf Wasser, auf den Unterschied der Oberflächenspannungen der betreffenden Flüssigkeiten zurückführt, wird ein Versuch beschrieben, der mit dieser Ausbreitung im innigsten Zusammenhange steht, gleichsam den einfachsten Fall derselben bildet. Mit einer Lamelle oder einem Lamellar-System von Oel wird ein Tropfen Seifenflüssigkeit in Berührung gebracht; derselbe breitet sich zu einer kreisförmigen Lamelle innerhalb der Oel-Lamelle aus, und ersetzt diese endlich vollständig. Hr. van der Mensbrugghe, der diesen Versuch wiederholte, giebt an, daß sich derselbe in größerem Maasstabe mit Saponinlösung und Seifenwasser anstellen lasse; mich haben neuere Erfahrungen gelehrt, daß noch besser mit Quillaja-Decoct und Seifenwasser zu operiren sey, da Quillaja-

1) Pogg. Ann. 1869, Bd. 137, S. 363.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIX.

Decoct einmal grössere Spannung wie Seifenwasser besitzt, dann aber auch fast ebenso gute Lamellen als dieses liefert.

Bei dieser Erscheinung nun tritt eine eigenthümliche Störung ein, wenn man auf eine recht grosse Quillaja-Lamelle nur sehr wenig Seifenwasser bringt, vielleicht nur so viel wie an der Spitze eines kleinen Haarpinsels adhärirt. Dieses Tröpfchen breitet sich zuerst ziemlich regelmässig innerhalb der Quillaja-Lamelle aus, bald aber wird die Geschwindigkeit der Ausbreitung geringer und endlich gleich Null, d. h. die Quillaja-Lamelle wird nicht vollständig verdrängt, sondern umgiebt ringförmig die im Innern kreisförmig schwebende Seifen-Lamelle. Die letztere ist nämlich jetzt, wie auch die Ordnung ihrer Farben zeigt, so dünn, dass ihre Spannung gleich der der Quillaja Lamelle geworden ist. Hieraus ist es auch klar, wenn auch vielleicht noch andere Ursachen hinzutreten, warum die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander auch nur eine begränzte ist, warum der Tropfen Oel, wenn er auf Wasser, der Tropfen Seifenwasser, wenn er auf Oel gebracht wird, die dargebotene Fläche meist nicht ganz und gar, sondern nur bis zu einem Umfange, der Grösse des Tropfens entsprechend, überzieht.

Wenn es also erwiesen scheint, dass die Spannung der Lamellen bei geringerer Dicke zunimmt, dass die Lamellen fast augenblicklich nach ihrem Entstehen diesem Einfluss unterworfen sind, so bleibt eine Erscheinung zu erklären, die mit diesem Gesetze im scheinbaren Widerspruch steht, die Erscheinung nämlich, dass eine Lamelle, besonders wenn sie gegen den Horizont geneigt ist, an verschiedenen Stellen verschieden dick seyn kann. In der That, in einer ebenen Lamelle sowohl wie in einem gekrümmten Lamellar-System müssen die tangentialen Kräfte an irgend einem Punkt im Gleichgewicht seyn; haben wir aber den einfachsten Fall, eine geneigte ebene Lamelle, so wäre die Spannung, die einen Punkt derselben nach oben zieht, grösser als diejenige, die ihn nach unten zieht, da erstere einem dünneren Stück der Lamelle angehört als die letztere und die Spannung mit der Dünne wächst.



Wenn wir aber die wirkenden Kräfte näher untersuchen, so ist es eben nicht der Unterschied der Spannungen allein, welchen der Punkt unterworfen ist, und der folgend er freilich (wie in dem vorher erwähnten Versuche der Faden) nach oben wandern müßte, sondern es tritt die Wirkung der Schwere hinzu, diese zieht ihn nach unten und addirt sich zur Spannung des unteren Theiles der Lamelle. Gleichgewicht wird also seyn, wenn für jeden Punkt die Spannung der oberen dünnen Lamelle gleich ist der Summe aus der Schwere und der Spannung der unteren Lamelle.

Manchem Beobachter wird es aufgefallen seyn, und am klarsten tritt die Erscheinung hervor, wenn man das vergrößerte Bild einer geneigt stehenden Lamelle auf eine weiße Fläche projectirt, daß die Theilchen der Lamelle nicht bloß ihrer Schwere gemäß eine Bewegung nach unten, sondern auch eine solche und zwar lebhaft nach oben zeigen. Diese letztere Bewegungen, die sonst ganz unverständlich seyn würden, beruhen eben auf jenem Unterschied der Spannungen der oberen Theile der Lamelle und der unteren, und ebenso wie ein Kampherstückchen auf Wasser im Spiel der Spannungs-Unterschiede an seinem Umfange die eigenthümlichen Bewegungen zeigt, so drehen und bewegen sich die einzelnen Theile einer Lamelle und geben zu jenen rasch wechselnden Farbenspielen Anlaß, wie sie die kleinste Lamelle sogar noch unter dem Mikroskop zeigt.

Ich werde nicht versuchen, mich hier schon auf eine Discussion des gefundenen Resultates einzulassen. Die Theorie schien dem Hauptgesetz gemäß über die vollkommene Beweglichkeit der Flüssigkeiten, so wie den bisher bekannten Gesetzen der Molecularkräfte gemäß das entgegengesetzte Resultat zu fordern: die Versuche sind unzweideutig und es bleibt übrig, die Theorie zu ergänzen. Ob die Entfernung der Theilchen bei einer dünnen Lamelle gleich der einen dickeren sey, oder ob sich nicht vielmehr eine dünne Lamelle immer mehr dem Zustande eines festen

elastischen Häutcheus nähere, und die Theilchen sich mehr von einander entfernen, sind Fragen, die mit dem angeführten Gesetze in naher Verbindung zu stehen scheinen.

Sicher scheint jedoch, daß die Erscheinungen, daß Platten um so fester an einander haften, je dünner die zwischen ihm befindliche Flüssigkeitsschicht ist, daß ferner Leim um so besser kittet, je dünner er zwischen die Holzstücke gebracht wird, auch mit dem obigen Versuche in nahem Zusammenhange stehen.

Fassen wir noch einmal zum Schluß die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so scheint erwiesen:

- 1) Daß eine Lamelle schon gleich nach ihrem Entstehen eine Dicke hat, die kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius der Molecularkräfte, daß also die Spannung einer Lamelle keine Constante, sondern eine Function der Dicke ist.
- 2) Daß die Spannung einer Lamelle zunimmt, wenn die Dicke abnimmt.

VII. *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spectral-Reactionen;*

von E. Cappel,

Bergassessor.

Schon die Entdecker der Spectral-Analyse, Kirchhoff und Bunsen, wiesen in ihrer ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlung ¹⁾ darauf hin, daß die Intensität der Spectren der Alkalien und alkalischen Erden mit der Steigerung der angewendeten Temperatur zunehme, ohne sich indessen ausdrücklich darüber auszusprechen, ob die vergrößerte Lichtstärke lediglich in der vermehrten

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 161.

Flüchtigkeit dieser Metalle oder in der hierdurch verstärkten Empfindlichkeit der Spectralreactionen zu suchen sey.

Zur Entscheidung dieser Frage und um die Empfindlichkeitsgränze derjenigen Metalle zu bestimmen, über welche hieher zuverlässige Angaben nicht vorliegen, wurden die Salzlösungen der zu untersuchenden Metalle zwischen den Polen eines kleinen Stöhrer'schen Funkeninductors verflüchtigt, dessen secundäre Rolle eine Höhe von 20 und einen Durchmesser von 9 Cm. hatte und bei Erregung durch drei bis vier Grove'sche Becher einen Funken von $1\frac{1}{2}$ Cm. Länge zu liefern vermochte.

Als Elektroden erwiesen sich die von Al. Mitscherlich¹⁾ angegebenen Bündel aus feinen Platindrähten sehr zweckmässig, die ein leichtes und sicheres Aufsaugen der Probe gestatten und hierdurch das unter Einwirkung des Funkenstroms leicht eintretende mechanische Fortschleudern der Flüssigkeit verhindern. Die Reinigung dieser Platindrabtbündel, von denen der Bequemlichkeit halber stets eine grössere Anzahl vorrätzig zu halten ist, wird am besten bewirkt, wenn dieselben als Anode eines schwachen galvanischen Stroms in verdünnte Säure gelaucht werden.

Es scheinen sich nämlich bei der hohen Temperatur des elektrischen Funkens, namentlich in dem Falle der Anwendung von concentrirteren Lösungen, Legirungen von Platin und den betreffenden Metallen zu bilden, da weder eine lange und anhaltende Behandlung mit Säuren, noch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali das Spectrum von den Linien der angewandten Metalle, wohin übrigens nicht blos die eigentlichen Metalle, sondern diese im weitesten Sinne (z. B. Lithium) gehören, zu befreien vermag. Nach mehrstündiger Behandlung der Elektroden in der Zersetzungszelle des galvanischen Stromkreises erhält man jedoch gewöhnlich ein Spectrum von befriedigender Reinheit.

Sowohl das äussere Aussehen der Spectren, wie direct angestellte Vergleiche ergeben, dass für den beabsichtigten Zweck die Einschaltung einer Leidener Flasche in den in-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. I, S. 456.

ducirten Draht nicht zweckmäßig war. Die gesteigerte Lichtstärke der Metalllinien wird in diesem Falle mehr wie compensirt durch die verstärkte Helligkeit des Hintergrundes, die äußerst zahlreichen und hellen Linien der atmosphärischen Luft und die Nothwendigkeit, unter diesen Verhältnissen die Millimeter-Scale des Spectroskops stark zu erleuchten. Es ist möglich, vielleicht sogar wahrscheinlich, daß unter anderen Bedingungen und namentlich bei gesteigerter Leistungsfähigkeit des Inductors diese Verhältnisse andere werden; wenigstens scheinen die Angaben von Kirchhoff¹⁾ hierauf hinzuweisen.

Zur Bestimmung der Reactionsfähigkeit der einzelnen Metalle wurde dieselbe Methode angewendet, deren sich Kirchhoff und Bunsen²⁾ beim Caesium und Rubidium bedienten. Von jedem Metallsalze und zwar gewöhnlich dem Chloride wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, deren Concentrationsgrad eine geometrische Reihe mit dem Exponenten 2 bildete, so daß jede folgende Lösung den doppelten Verdünnungsgrad der vorhergehenden hatte. Mit diesen Lösungen wurden vermittle eines Platindrahtes, dessen Ohr einen etwa 1 Milligr. schweren Tropfen zu fassen vermochte, die negative Elektrode des Funkeninductors befeuchtet, und hierauf der Funkenstrom durch das Spectroskop analysirt, indem successive von den verdünnteren zu den concentrirteren Lösungen fortgeschritten wurde, bis die Linien des betreffenden Metalls, deren Lage für das benutzte Instrument vorher genau festgestellt war, deutlich erkannt wurden.

Bei den äußerst geringen Spuren, um deren Nachweisung aus einem sehr schnell vorübergehenden, häufig nur ein- bis zweimal stattfindenden Aufblitzen der betreffenden Spectrallinien es sich hier handelt, ist es von Wichtigkeit, bevor der Inductor in Thätigkeit gesetzt wird, das Auge vor das Ocular des Beobachtungsfernrohrs zu bringen. Ohne Beihülfe einer zweiten Person wird dieser Zweck erreicht,

1) Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum, 1. Th. S. 7.

2) Pogg. Ann. Bd. 118, S. 380.

wenn an die Spitze der Stahlnadel, welche in Verbindung mit einer verschiebbaren Metallkugel bei den Stöhrer'schen Apparaten die Bewegung des oscillirenden Ankers regulirt, ein dünner Faden befestigt wird, der von hier um die Inductionsrolle bis zur Hand des Experimentirenden reicht. Ein gelindes Anziehen des Fadens vermag dann den Inductor jeder Zeit in und außer Thätigkeit zu setzen, während das Auge des Beobachters sich ununterbrochen vor dem Fernrohrocular befindet.

Die folgende Tabelle enthält als Resultate der angestellten Beobachtungen in der zweiten Columnne die Minima der Gewichtsmengen, auf das betreffende Element in *metallischem* Zustande bezogen, welche die Gränze der Reactionsfähigkeit bezeichnen und in der dritten Columnne diejenigen Linien auf die von Al. Mitscherlich angegebene Scale¹⁾ bezogen, welche bei dieser Gränze im Spectrum noch sichtbar waren. Die griechischen Buchstaben dieser Columnne bezeichnen die identischen Linien der gewöhnlichen Flammenspectren.

Tabelle No. 1.

Name des untersuchten Metalls	Empfindlichkeit in Milligrammen bei Anwendung des Ind. Funk.	Empfindlichste Linien
1. Caesium	$\frac{1}{4000}$	α
2. Rubidium	$\frac{1}{10000}$	α
3. Kalium	$\frac{1}{400}$	α
4. Lithium	$\frac{1}{4000000}$	α
5. Baryum	$\frac{1}{500000}$	65
6. Strontium	$\frac{1}{10000000}$	70, (δ)
7. Calcium	$\frac{1}{10000000}$	41,6
8. Magnesium	$\frac{1}{500000}$	98,5
9. Chrom	$\frac{1}{4000000}$	99,1
10. Mangan	$\frac{1}{2000000}$	60,2
11. Zink	$\frac{1}{600000}$	81
12. Indium	$\frac{1}{600000}$	α

1) Pogg. Ann. Bd. 131, Taf. V und VI.

Name des untersuchten Metalls	Empfindlichkeit in Milli-grammen bei Anwendung des Ind. Funk.	Empfindlichste Linien
13. Kobalt	$\frac{1}{15\ 000}$	32
14. Nickel	$\frac{1}{600}$	108,3
15. Eisen	$\frac{1}{26\ 000}$	55
16. Thallium	$\frac{1}{50\ 000\ 000\ 000}$	α
17. Kadmium	$\frac{1}{18\ 000}$	93,9
18. Blei	$\frac{1}{20\ 000}$	27
19. Wismuth	$\frac{1}{70\ 000}$	76,7
20. Kupfer	$\frac{1}{20\ 000}$	95. 97,5. 100
21. Silber	$\frac{1}{12\ 000}$	108
22. Quecksilber	$\frac{1}{10\ 000}$	53,4
23. Gold	$\frac{1}{4000}$	80,2
24. Zinn	$\frac{1}{17\ 000}$	65.

Aus der zweiten Columnne der vorstehenden Tabelle, in welcher die Reihenfolge der einzelnen Metalle nach ihrem chemischen Verhalten geordnet ist, lässt sich im Allgemeinen das Resultat ableiten, dass die Empfindlichkeit der Spectralreactionen bei der Temperatur des benutzten Inductionsfunkens mit einem Minimum bei der Kaliumgruppe der Alkalien (Ca, Rb, K) beginnt, dann sehr schnell bei den alkalischen Erden und einem Theil der schweren Metalle steigt, um von da ab wieder langsam zu sinken, so dass zum Theil die Reactionsfähigkeit auf den bei der Kaliumgruppe beobachteten Grad zurücksinkt. (Au.)

Aus der dritten Columnne erhellt, dass mit Ausnahme des Kupfers bei allen untersuchten Metallen eine specifisch charakteristische Linie das Maximum der Empfindlichkeit repräsentirt.

Hinsichtlich einzelner Metalle ist Folgendes zu bemerken. Eine Prüfung der Natriumverbindungen auf dem gewählten Wege war aus bekannten Gründen nicht möglich; nur im Allgemeinen konnte aus der Beschaffenheit des Spectrums der Schluss gezogen werden, dass die Empfindlichkeit der Natriumreaction bei der Temperatur des Inductionsfunkens wahrscheinlich grösser ist, wie in der Bunsen'schen Gas-

flamme. Das Natrium würde daher in spectraler Beziehung der Gruppe des Lithiums, nicht der des Kaliums beizuzählen seyn.

Hinsichtlich der Kalkverbindungen stellen sich bei der Temperatur des Inductionsfunkens ähnliche Schwierigkeiten ein, wie sie für das Natrium schon in den Flammenspectren auftreten. Reines destillirtes Wasser, welches nur kurze Zeit mit Glasgefäßen in Berührung gewesen ist, zeigt fast immer die charakteristische Linie 41,6, welche identisch ist mit der einzigen *Metall*-Linie im blauvioletten Felde, welche bei der Temperatur der Gasflamme auftritt. Es war daher auch nicht möglich, mit Sicherheit die äußerste Empfindlichkeitsgränze dieses Körpers zu bestimmen: wahrscheinlich ist sie bedeutend höher als angegeben und etwa der des Strontiums gleich zu setzen.

Die für Eisen, Kobalt und Nickel erhaltenen Resultate ergeben wahrscheinlich wegen der äußerst großen Schwerflüchtigkeit dieser Körper zu kleine Werthe, insofern die Stärke des benutzten Inductionsapparats hier nicht ausreichte; bei kräftigeren Inductoren werden ohne Zweifel sich Resultate erzielen lassen, welche der chemischen Stellung dieser Metalle mehr entsprechen. Dafs im Uebrigen bei zur Bildung von Spectren ausreichender Temperatur die Flüchtigkeit an sich ohne merklichen Einfluß auf die Reactionsfähigkeit ist, beweist vor Allem das Beispiel des Quecksilbers, dessen Empfindlichkeit vollständig seiner chemischen Stellung in der Reihenfolge der Metalle entspricht.

Die ungemeine und der chemischen Stellung des Metalls nach anomale Empfindlichkeit der Thalliumreaction findet ein entsprechendes Analogon in den chemischen Eigenschaften dieses Elements, welches, obwohl zu den schweren Metallen zählend, durch die Auflöslichkeit seines Oxyds in Wasser an Alkalien und alkalische Erden erinnert.

Die für die Reactionsempfindlichkeit der aufgeführten 24 Metalle ermittelten Resultate stimmen in keiner Weise mit den von Brassack ¹⁾ gefundenen Zahlen; es ist indes-

1) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 4, S. 87.

sen leicht zu erkennen, daß das von diesem Autor eingeschlagene Verfahren nicht zu richtigen Resultaten führen konnte. Die von ihm gewählte Methode, aus dem Gewichtsverlust der metallischen Elektroden, welchen diese in der Zeiteinheit (Secunde) durch das Uberspringen des Inductionsfunkens erleiden, die Reactionsfähigkeit der betreffenden Metalle abzuleiten, setzt nämlich zur Erlangung richtiger Resultate die Bedingung voraus, daß erstens die Empfindlichkeit der Spectralreactionen umgekehrt proportional der Flüchtigkeit des betreffenden Metalles sey, und zweitens daß die Gewichtsverminderung der Metallelektroden lediglich durch Verdampfung entstanden sey. Die erste Voraussetzung ist unbewiesen und, auch abgesehen von den von mir erhaltenen Resultaten, gänzlich unwahrscheinlich; die zweite widerlegt sich aus Brassack's eigenen Angaben: Denn nach diesen würde sich Zink, welches schon unter dem Schmelzpunkt des Eisens destillirt, schwieriger verflüchtigen als dieses. Er giebt nämlich für jenes als Gränze der Spectralreaction $\frac{1}{500}$, für dieses $\frac{1}{2500}$ Milligr. an. Die Erklärung für die scheinbar geringere Flüchtigkeit des Zinks liegt wohl in dem auch anderweit bekannten Umstande, daß der Inductionsfunke nicht nur durch Wärme, sondern auch mechanisch abreißend an den Elektroden wirkt, und die abgerissenen Metalltheile nicht sämmtlich in den dampfförmigen Zustand übergeführt worden.

Das vollständig Unzutreffende der Brassack'schen Methode springt aber am besten in die Augen, wenn man erwägt, daß nach ihr leicht verdampfbar und spectralanalytisch zugleich sehr empfindlichen Körpern, wie dies z. B. das Thallium unzweifelhaft ist, eine relativ sehr geringe Reactionsfähigkeit zukommen würde.

Die folgende Tabelle No. 2 ist aus älteren Beobachtungen mit der Modification zusammengestellt, daß sämmtliche Angaben auf den Metallgehalt der betreffenden Verbindungen reducirt wurden.

Tabelle No. 2.

Name des Metalls	Reactionsfähigkeit bei der Temperatur der Bunsen'schen Gasflamme in Milligr.
1. Caesium	$\frac{1}{15000}$
2. Rubidium	$\frac{1}{7000}$
3. Kalium	$\frac{1}{3000}$
4. Natrium	$\frac{1}{14000000}$
5. Lithium	$\frac{1}{600000}$
6. Baryum	$\frac{1}{3000}$
7. Strontium	$\frac{1}{30000}$
8. Calcium	$\frac{1}{10000}$
9. Mangan	$\frac{1}{80}$
10. Indium	$\frac{1}{3000}$
11. Thallium	$\frac{1}{50000}$
12. Kupfer	$\frac{1}{300}$

Die angegebenen Zahlen für die Körper *sub* 1) bis 8) sind den Angaben Kirchhoff's und Bunsen's¹⁾, diejenigen *sub* 9) und 12) denjenigen Simmler's²⁾ und die *sub* 11) derjenigen Lamy's³⁾ entnommen.

Für das Indium lag eine entsprechende Angabe nicht vor; ich bestimmte daher die Empfindlichkeit desselben auf demselben Wege, der für die mit Hülfe des Inductionsfunken beobachteten Reactionen eingeschlagen war, in Ermangelung von Leuchtgas mit Hülfe der von Rexroth⁴⁾ angegebenen Alkoholgaslampe zu $\frac{1}{400}$ Milligr. Da die Temperatur dieser Flamme niedriger ist als diejenige des Bunsen'schen Brenners, suchte ich durch Vergleich mit anderen Körpern einen annähernden Werth zu gewinnen, welcher der Temperatur des letzteren entspricht.

Nach zu diesem Zweck angestellten Versuchen wurde die Reactionsfähigkeit von Ca, Sr und Tl in der Rexroth'schen Lampe zu resp. $\frac{1}{4665}$, $\frac{1}{7050}$ und $\frac{1}{4600}$ Milligr. gefunden;

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 161 und Bd. 113, S. 380.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 353.

3) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 481.

4) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 3, S. 455.

sie war also um das 4 bis 10fache geringer wie für den Bunsen'schen Brenner. Man wird daher die Empfindlichkeit der Indiumreaction bei der Temperatur des letzteren zu mindestens $\frac{1}{5 \cdot 400} = \frac{1}{2000}$ Milligr. schätzen können.

Dividirt man mit den Zahlen der zweiten Columnne von Tabelle No. 2 in die entsprechenden Werthe der Tabelle No. 1, so erhält man für die betreffenden Metalle das Verhältniß der Reactionsfähigkeit bei der Temperatur des Inductionsfunkens zu derjenigen bei der Temperatur der Gasflamme.

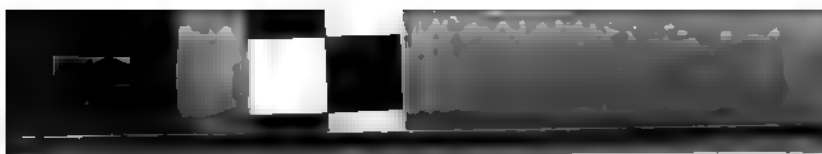
Tabelle No. 3.

Name des Metalls	Verhältniß der Reactionsfähigkeit im Inductionsfunkens zu derjenigen in der Gasflamme
1. Caesium	$\frac{1}{4}$
2. Rubidium	$\frac{1}{4}$
3. Kalium	$\frac{1}{4}$
4. Lithium	70 : 1
5. Baryum	450 : 1
6. Strontium	3300 : 1
7. Calcium	330 : 1
8. Mangan	2400 : 1
9. Indium	44 : 1
10. Thallium	1600 : 1
11. Kupfer	70 : 1.

Die Bedeutung dieser Zahlen ist nachstehend erörtert.

Schon Kirchhoff wies darauf hin¹⁾, daß das Spectrum des Kaliums bei der Temperatur des Inductionsfunkens erheblich weniger intensiv erscheine, als in der nicht leuchtenden Gasflamme; schon hieraus läßt sich *a priori* die geringere Empfindlichkeit der Spectralreaction dieses Metalls bei jener Temperatur folgern. Diese Folgerung gilt, wie die Zahlen sub 1) bis 3) der vorstehenden Tabelle zeigen, nicht nur für das Kalium, sondern für sämtliche Metalle

1) Kirchhoff, Unters. über das Sonnenspectr. 2. Thl. S. 7.



der Kaliumgruppe (Ca, Rb, K). Es ist ferner erwiesen¹⁾, daß bei der Temperatur der Wasserstofflampe und namentlich der Knallgaslampe bei den Alkalien neue Spectrallinien sichtbar werden, welche bei gleicher Leistungsfähigkeit des optischen Apparats weder in der nichtleuchtenden Gaslampe, noch in dem Inductionsfunken auftreten. Dies scheint selbst von dem den Uebergang zu den alkalischen Erden bildenden Lithium zu gelten, da die blaue Linie dieses Metalls weder in den Kirchhoff'schen Tafeln angegeben ist, noch von mir wahrgenommen werden konnte.

Für die übrigen Metalle, einschließlic des Lithiums, erhellt aus der Tabelle, daß bei der Temperatur des elektrischen Funkens die Empfindlichkeit der Spectralreactionen auf das 40 bis 3000fache derjenigen steigt, welche bei der Temperatur der Gaslampe stattfindet. Zugleich treten im Spectrum des Inductionsfunken zahlreiche neue Linien auf, welche bei niedrigeren Wärmegraden nicht sichtbar werden.

Combinirt man diese Erscheinungen, so liegt es nahe, dieselben in folgenden Sätzen zusammen zu fassen, deren Bestätigung im Einzelnen freilich weiteren Forschungen überlassen bleiben muß.

1) Mit steigender Temperatur nimmt die Empfindlichkeit der Spectralreactionen und die Zahl der Spectrallinien bis zu einem gewissen Temperaturgrade zu; wird die Temperatur über diesen Grad hinaus gesteigert, so findet in beiden Beziehungen eine Abnahme statt.

2) Linienreichthum und Empfindlichkeit eines Spectrums sind in der Weise correlate Erscheinungen, daß bei derjenigen Temperatur, wo jener am stärksten ausgebildet ist, auch diese ihr Maximum erreicht.

3) Derjenige Temperaturgrad, bei welchem das Maximum der Empfindlichkeit stattfindet, ist für die verschiedenen Metalle verschieden; derselbe steigt im Allgemeinen von den Alkalien zu dem elektro-negativen Ende der Metallreihe.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen mache ich ausdrücklich darauf aufmerksam, daß, wo im Vorstehenden von

1) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 459.

Linien des Spectrums die Rede ist, hierunter immer die dem Metall entsprechenden Streifen verstanden sind und sich nicht auf die Bänder oder Linien der Verbindungsspectren beziehen.

Nach meinen Erfahrungen nimmt die bei niedriger Temperatur empfindlichste Metalllinie auch bei gesteigerter Wärme diesen Rang ein. Es gilt dies z. B. unbedingt vom Li, Sr, Ca, In, Tl. Wie aus einem Vergleich mit den von Al. Mitscherlich publicirten Tafeln ¹⁾ hervorgeht, scheint dies indessen bei anderen Metallen z. B. Mn und Ba nicht der Fall zu seyn.

Als practisches Ergebniss der vorstehenden Erörterungen läßt sich der Satz aufstellen, daß die Spectralanalyse der Alkalien am vortheilhaftesten etwa bei der Temperatur der Knallgasflamme, diejenige der übrigen Metalle bei derjenigen des elektrischen Funkens vorgenommen wird.

Da mit Anwendung stärkerer Inductoren unzweifelhaft auch die Temperatur des Funkens zunimmt, so ist es höchst wahrscheinlich, daß hierdurch für eine große Reihe von Metallen die Empfindlichkeit der Spectralreactionen über die oben mitgetheilten Gränzwerthe hinaus gesteigert zu werden vermag; unzweifelhaft aber dürfte es seyn, daß die Wahl einer zweckmäßigen Temperatur für die Empfindlichkeit der Spectralanalyse nicht weniger wichtig ist, als die Anwendung des Spectroskops selbst. Denn nimmt man z. B. an, daß von Strontium im Wege der gewöhnlichen Analyse noch $\frac{1}{100}$ Milligr. nachweisbar ist, so würde die Analyse des Flammenspectrums des Bunsen'schen Brenners noch $\frac{1}{300}$ dieser Menge nachweisen, während der elektrische Funke noch $\frac{1}{3000}$ der durch das Flammenspectrum erkennbaren Menge angiebt.

Auch für die Entdeckung neuer Metalle scheint die Anwendung höherer Temperaturen von großer Bedeutung zu seyn. Erwägt man beispielsweise, daß, abgesehen von dem Jargonium, alle spectralanalytisch entdeckten Metalle unter Anwendung der Gasflamme aufgefunden zu seyn scheinen,

1) Pogg. Ann. Bd. 121 a. a. O.

und dadurch die Zahl derjenigen Metalle, welche überhaupt bei dieser Temperatur ein Spectrum geben, fast verdoppelt worden ist, so leuchtet ohne Weiteres ein, daß die Wahrscheinlichkeit der Auffindung neuer Metalle unter Anwendung des elektrischen Funkens eine sehr große ist, da sowohl die Feinheit wie der Umfang dieser Art der Analyse hiardurch erheblich gesteigert werden.

Dortmund, im December 1869.

**VIII. Ueber Knochenhauer's Vergleichung der
Theorie mit der Erfahrung für die oscillatorische
elektrische Entladung in einem verzweigten
Schließungsbogen;
von W. Feddersen.**

Nachdem ich in dem 130. Bande dieser Annalen S. 439 u. f. die Theorie der elektrischen Flaschenentladung auf den Fall angewendet hatte, wo der Schließungsbogen eine Zweigleitung enthält, und gezeigt, daß gewisse, von Knochenhauer aufgefundenen Anomalien der Wärmentwicklung, in den einzelnen Zweigen aus den Grundprincipien der Elektrizitätslehre ihre natürliche Erklärung finden, hat der genannte Experimentator im 133. Bande d. Ann. S. 447 u. f. sowie S. 655 u. f. eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, aus welchen er eine Discordanz zwischen Theorie und Erfahrung abzuleiten sucht. Es war meine Absicht, nicht bloß negativ zu zeigen, daß die von Knochenhauer geführte Rechnung in ihren Grundlagen falsch ist, in Folge dessen seine daraus gezogenen Schlüsse unzutreffend sind, sondern auch positiv durch Experimente zu beweisen, daß in der That Theorie und Erfahrung auch im verzweigten Schließungsbogen, soweit man Erstere durch Letztere zu prüfen im Stande ist, vollkommen Hand in Hand gehen oder materiell deu-

Differenzpunkt näher anzugeben. Bereits hatte ich mir verschiedene Apparate herstellen lassen, als persönliche Verhältnisse mich veranlassten, von einer experimentellen Behandlung des Gegenstandes wenigstens vorläufig abzusehen. Um nun die Einwürfe Knochenhauer's gegen die Theorie nicht länger unerledigt zu lassen, beschränke ich mich auf die Ausführung des ersten Theils meines Planes, nämlich die Besprechung der a. a. O. von Knochenhauer veröffentlichten Experimente, und der von ihm dafür versuchten Berechnung, wobei sich zeigen wird, daß die Versuche, weit entfernt, die Richtigkeit der Theorie in Zweifel zu stellen, vielmehr, soweit sie eine approximative Controle der Theorie zulassen, als Stütze derselben dienen können.

Zunächst möge kurz recapitulirt werden, warum es sich handelt.

Entladet man eine Leydener Flaschenbatterie durch einen gut leitenden einfachen Schließungsbogen, so oscillirt, wie durch Theorie und Erfahrung hinreichend bewiesen, die vorher in der Batterie angehäuften Elektricität, durch Wärmeabgabe und Arbeitsleistung sich verzehrend, zwischen den inneren und äußeren Belegungen¹⁾.

Die Theorie für einen einfachen Schließungsbogen läßt sich auch auf den Fall anwenden, wo sich in demselben ein Zweigsystem befindet.

In meiner Abhandlung über die Theorie der Stromverzweigung bei der elektrischen oscillatorischen Entladung a. a. O. habe ich unter gewissen Voraussetzungen den Ausdruck für die Stromstärke entwickelt, welche in irgend einem Augenblick in einem von zwei Zweigen stattfindet. Aus

1) Der mathematische Ausdruck für die Existenz dieser oscillatorischen Entladungsweise ist bekanntlich in der Bedingung

$$\frac{4}{A\beta} > \frac{W^2}{4A^3}$$

enthalten, wo β die Capacität der Batterie, W der Widerstand des Schließungsbogens und A die elektrodynamische Constante (das Strompotential oder die elektrodynamische Capacität) des Letzteren bedeutet.

der Formel für diese Stromstärke habe ich durch Integration einen Ausdruck abgeleitet für die Wärmeentwicklung an zwei identischen Prüfungsstellen der Zweige (also z. B. in zwei gleichen, in die Zweige eingeschalteten Luftthermometern). Der Ausdruck war eine complicirte Formel, welche sich jedoch unter beschränkenden Annahmen außerordentlich vereinfachen liefs. Es ergab sich nämlich, dafs die in einem Zweige entwickelte Wärmemenge in diesem Falle umgekehrt proportional wurde dem Quadrat der elektrodynamischen Constante dieses Zweiges, analog wie die Erwärmung in dem Zweige eines galvanischen Schließungsbogens umgekehrt proportional dem Quadrat des galvanischen Widerstands seyn würde.

Ferner machte ich a. a. O. darauf aufmerksam, dafs bei verschiedenen Versuchen von Knochenhauer die erwähnten beschränkenden Annahmen zutreffend scheinen, und, dafs er in diesen Fällen die Wärmeentwicklung umgekehrt proportional mit dem Quadrat der von ihm so genannten »äquivalenten Länge« gefunden hat. Ich sprach es aus, dafs in diesen Fällen die »äquivalente Länge« (wenigstens annähernd) als ein Ausdruck für das Strompotential und mithin in gewisser Weise als eine physikalische Constante zu betrachten sey. Als Consequenz davon hob ich hervor, dafs in jenen Fällen die »äquivalente Länge« in derselben Art und in demselben Sinne wie die elektrodynamische Constante nur von Figur und Dimensionen des Zweigdrahtes sich abhängig zeigt.

Zugleich erwähnte ich, dafs bei einer andern Anzahl von Versuchen, wo Knochenhauer die »äquivalente Länge« von dem Material des Zweigdrahtes, von der Gröfse der Batterie, so wie von dem Widerstand der Hauptleitung des Schließungsbogens abhängig findet, hinreichender Grund zu der Annahme vorhanden ist, dafs die beschränkenden Bedingungen nicht erfüllt sind, unter denen die Erwärmung einer Prüfungsstelle in einem Zweige dem reciproken Quadrate der elektrodynamischen Constante dieses Zweiges proportional gesetzt werden darf. Die »äquivalente Länge«,

durch die reciproke Wurzel aus dem Werthe der Erwärmung bestimmt, läßt sich dann nicht mehr als eine physikalische Constante des in dem Zweige angewandten Leitersystems betrachten.

Untersucht man mit Hülfe der allgemeinen, a. a. O. von mir entwickelten Erwärmungsformel (theoretisch, wie sich der unter beschränkenden Annahmen gefundene einfache Ausdruck der Erwärmung ändert, wenn man die eine oder andere der Beschränkungen fallen läßt, so findet man eine Aenderung, welche dem Sinne nach durchaus der Aenderung entspricht, welche Knochenhauer bei seiner »äquivalenten Länge« gefunden hat; dies habe ich ebenfalls a. a. O. des Weiteren auseinandergesetzt, ohne jedoch die Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung für einzelne Versuche Knochenhauer's numerisch nachzuweisen. Eine solche Nachweisung müßte ihr Mißliches haben, weil auf der einen Seite die Figur und Anordnung der Drähte bei Knochenhauer nicht genau genug beschrieben war, um danach eine genauere Auswerthung der elektrodynamischen Constante vornehmen zu können, auf der andern Seite aber die Auswerthung selbst, bei nicht ganz einfachen geometrischen Figuren unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten bietet¹⁾. Dennoch ließen sich in manchen Fällen vielleicht gewisse wahrscheinliche Werthe ermitteln.

Wenigstens versucht Knochenhauer für einige²⁾ sei-

- 1) Die elektrodynamische Constante (oder das Strompotential, auch elektrodynamische Capacität genannt) eines Leiters muß ja durch Integration von

$$\frac{8}{c^2} \iint \frac{ds ds'}{r} \cos \theta \cos \theta'$$

über den ganzen Leiter gefunden werden. (Die Buchstaben haben hier die gewöhnliche, auch von Kirchhoff gebrauchte Bedeutung.)

- 2) Knochenhauer theilt in derselben Abhandlung an verschiedenen Stellen mehr Versuche mit, in denen Verhältnisse (Magnetisirungen theils von eisernen Leitungsdrähten, theils von in Inductionsrollen geschobenen Eisendrahtbündeln) vorkommen, welche der Vereinfachung halber, von Anfang an, bei Entwicklung der Formeln ausgeschlossen waren. Da die Bedingungen, für welche die Formeln der elektrischen Entladung abgeleitet sind, sowohl in den Thomson'schen und Kirchhoff'schen

ner, in diesen Annalen Bd. 133 beschriebenen Versuche, eine Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung anzustellen, und hiervon soll in Folgendem die Rede seyn.

Zunächst bespricht Knochenhauer in der vorliegenden Abhandlung einen Fall, wo ein $33^{\text{m}},532$ langer, $1^{\text{m}},184$ dicker Kupferdraht das eine Mal als »gestreckter Draht«, das andere Mal als Spirale von 32 Windungen mit $3^{\text{m}} = 6^{\text{m}},767$ Abstand zweier benachbarter Windungen zum Versuch diente. Die »äquivalenten Längen« sind von Knochenhauer in gewöhnlicher Weise bestimmt, und der Versuch fällt in die Kategorie derjenigen, für die ich behauptet habe, daß die »äquivalente Länge« wenigstens annäherungsweise als ein Ausdruck des Strompotentials für den betreffenden Draht in der angewandten Form und Aufspannungsart anzusehen sey. Knochenhauer findet aus dem Versuch das Verhältniß der »äquivalenten Länge« für den »gestreckten Draht« zu derjenigen für die Spirale, wie

$$1:6,73.$$

Es kommt nun darauf an, für beide Formen der gebrauchten $33^{\text{m}},532$ die elektrodynamische Constante zu entwickeln, und das Verhältniß zu bilden, welches der Theorie nach mit dem eben angegebenen übereinstimmen soll.

Für die zweite Form (die Spirale) die elektrodynamische Constante zu bilden, ist nach der von Kirchhoff, in diesen Annalen Bd. 121, S. 560 gegebenen Formel nicht schwer.

Wenn man hier, wie auch später, den Factor $\frac{8 \cdot 2 \cdot 33532}{c^2}$ fortläßt, beträgt sie nach Knochenbauer bei einem zu $6^{\text{m}},767$ angenommenen Abstand der Windungen

$$46,4441,$$

Abhandlungen, als auch von mir a. a. O. erörtert wurden, so brauche ich auf diese Versuche wohl nicht mehr einzugehen; ebenso darf ich mich wohl einer jeden Polemik enthalten gegen die Einführung eines besonderen »elektrischen« Widerstandes, den jeder der Zweige außer seinem galvanischen Widerstand nach besitzen soll. (S. Knochenbauer a. a. O. S. 660.)

nach meiner Berechnung bei einem zu $6^{\text{mm}},756$ angenommenen Abstand ¹⁾)

46,50.

Für die erste Form, die $33^{\text{mm}},532$ »gestreckten Drahtes«, die Constante zu bilden, hat jedoch weit größere Schwierigkeit. Knochenhauer setzt freilich ohne Weiteres die Constante einfach gleich $\log \frac{L}{\alpha}$, wo L die Länge und α der Radius des Drahtes ist, also hier gleich

$$\log \frac{33,532}{0,592}$$

und findet darnach das gesuchte Verhältniß

1 : 4,23.

So einfach liegen indessen die Sachen nicht; es bedarf vielmehr einer sorgfältigen Ueberlegung, welche Form wohl dem »gestreckten Draht« entsprechen möge, und welche Vernachlässigungen bei der Bildung des Ausdrucks erlaubt sind. Die von Kirchhoff gegebene Formel

$$\frac{8}{c^2} \cdot 2L \log \frac{L}{\alpha}$$

(oder wie oben $\log \frac{L}{\alpha}$, mit Weglassung des Factors $\frac{8}{c^2} \cdot 2L$) für die elektrodynamische Constante eines Drahtes von der Länge L und dem Radius α bezieht sich zunächst auf Werthe von L und α , für welche $\log \frac{L}{\alpha}$ gegen die Einheit eine sehr große Zahl ist. Diefs trifft in unserem Falle nicht zu: wir würden daher schon mit größerer Annäherung die elektrodynamische Constante des »gestreckten Drahtes« erhalten, wenn wir die von Kirchhoff, diese Annalen Bd. 100, S. 200 zu Ende vernachlässigte Zahl — 1 dem Logarithmus addiren, allein es kann in unserem Falle von einem geraden Drahte überhaupt nicht die Rede seyn.

Es ist leicht einzusehen, daß, wenn in einem Zweige eine Inductionsrolle (von immerhin geringer Ausdehnung) *cet. par.* durch einen »gestreckten Draht« ersetzt wird, oder

1) Es ist der Abstand, welchen ich früher an den von Knochenhauer mir zugesandten Rollen gemessen hatte.

wenn von zwei Zweigen der eine aus einer Inductionsrolle, der andere aus einem »gestreckten Drahte« besteht, die Enden dieses »gestreckten Drahtes« in keiner grösseren Entfernung von einander seyn können, als die Enden der Inductionsrolle. Man könnte daher für die elektrodynamische Constante des $33^{\text{m}},352$ »gestreckten Drahtes« näherungsweise die Formel anwenden wollen, welche Kirchhoff für einen kreisförmigen, oder etwa für einen, in Form eines Quadrates aufgespannten Draht, gegeben hat; allein auch dies würde nicht statthaft seyn, weil Knochenhauer die $33^{\text{m}},532$ Draht gar nicht direct in »gestreckter« Form mit der Spiralforn verglichen hat, sondern als Maass für die »äquivalente Länge«, die Länge eines Drahtes von »höchstens 20 bis 30 Fufs« gebraucht, hiermit andere Spiralen bestimmt, und erst, mit Anwendung dieser Hülfsspiralen, die »äquivalente Länge« unserer aus den $33^{\text{m}},532$ Draht gewickelten Spirale ermittelt hat.

Wir werden daher, um auf das Experiment gehörige Rücksicht zu nehmen, uns die $33^{\text{m}},532$ in einzelne Theile zerlegt denken, die elektrodynamische Constante für jeden Theil nach einer für das Experiment wahrscheinlichen Form suchen, und aus der Summe ¹⁾ der so erhaltenen Werthe, mit dem oben angegebenen Werthe für die Spirale, das gesuchte Verhältniss bilden müssen. Die Zahlen, welche die Ausführung dieser Operationen für das gesuchte Verhältniss liefert, sind:

1) wenn wir den $33^{\text{m}},532$ langen Draht uns in vier gleiche Theile zerlegt denken,

a) bei Annahme der Kreisform,

1 : 5,78,

b) bei Annahme der Quadratform,

1 : 6,07;

2) wenn wir uns den betreffenden Draht in fünf gleiche Theile zerlegt denken,

1) Die einzelnen Theile sind in derjenigen gegenseitigen Lage gedacht, wo es gestattet ist, die Induction je zweier aufeinander zu vernachlässigen, gegen die Induction jedes einzelnen auf sich selbst.

a) bei Annahme der Kreisform,

1 : 5,93.

b) bei Annahme der Quadratform,

1 : 6,26.

Nähern sich diese Zahlen schon bedeutend dem von Knochenhauer durch den Versuch gefundenen Verhältniss (1 : 6,73) der »aequivalenten Längen«, so ist noch zu bedenken, dass weder eine besonders angenäherte Kreis- noch eine dergl. Quadratform für Knochenhauer's Experimente wahrscheinlich ist, dass aber, wie eine einfache Ueberlegung ergiebt, eine Abweichung von dieser Form, wodurch zwei von demselben Strome gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung durchflossene Leitertheile einander näher gebracht werden, in jedem der beiden Fälle eine weitere Verkleinerung der Zahl mit sich bringt, welche wir für die elektrodynamische Constante des 33^m,532 langen Drahtes in »gestreckter« Form zu setzen haben, woraus eine weitere Annäherung des gesuchten Verhältnisses an das von Knochenhauer gefundene resultirt. Erinnerung man sich an die nur mässige Feinheit der Beobachtungen mit dem Luftthermometer überhaupt, und berücksichtigt ferner, dass bei gänzlicher Unkenntniss der Figur, welche der Schliessungsbogen beschreibt, nicht zu wissen ist, ob nicht noch wesentliche Einwirkungen von anderen Theilen des Schliessungsbogens auf die 20 bis 30 Fufs Draht, womit die Rollen verglichen wurden, stattgefunden haben, so kann man in der That nur überrascht seyn, dass es möglich war, bis zu solcher Annäherung Beobachtung und Theorie in Einklang zu bringen.

Die Beobachtungen von Knochenhauer S. 453 a. a. O. sind ebenfalls vollständig conform mit der Theorie; sie zeigen, wenn auch natürlich nur mit einer Genauigkeit, wie sie der Art des Experimentes entspricht, dass man die »aequivalente Länge« eines Drahtsystems constant findet, wenn man mit gut leitenden Zweigen eines gut leitenden Schliessungsbogens experimentirt, und die eine der entwickelten

Wärmemengen an den identischen Prüfungsstellen nicht sehr klein wird gegen die andere.

Die darauf folgenden Beobachtungsreihen (No. 2 bis 7) mit langem und dünnem Platindraht in einem Zweige, gehören in diejenige Kategorie, wo die von Knochenhauer bestimmte »äquivalente Länge« dieses Zweiges, keine physikalische Constante ist, wo sie vielmehr eine complicirte Function verschiedener Bedingungen des Experimentes bildet: — eine aus der Beobachtung abgeleitete Zahl, die zu kennen in der Regel kein weiteres Interesse hat. Dafs die Veränderung dieser Zahl, welche Knochenhauer merkwürdiger Weise auch hier noch »äquivalente Länge« nennt, obgleich er das Unzutreffende dieser Benennung eingesteht¹⁾, in demselben Sinne erfolgt, wie die Theorie es verlangt, geht schon aus früheren Versuchen Knochenhauer's hervor, und ist schon in meiner Abhandlung »Ueber die Theorie der Stromverzweigung etc.« besprochen. So interessant es auch wäre, eine wirkliche Berechnung der Versuche anzustellen, um zu sehen, ob ähnliche Verschiedenheiten zwischen den Zahlen der Theorie und des Experimentes stattfinden, wie sie Kirchhoff früher für meine Beobachtungen der Oscillationsdauer gefunden hat, so muß man doch mit den von Knochenhauer gegebenen Daten darauf verzichten.

Seite 457 und 458 theilt Knochenhauer einige Versuche mit, welche aus schon angeführten Gründen (s. Anm. S. 642) nicht hierher gehören.

Seite 459 bis 460 zur Hälfte, sind Versuche mitgetheilt, welche das, übrigens schon früher bestätigte Resultat der Theorie, dafs die am Ende einer Entladung durch die einzelnen Zweige schliesslich entwichenen Elektricitätsmengen sich umgekehrt verhalten wie die galvanischen Widerstände dieser Zweige, aufs Neue bestätigen.

1) Seite 455 sagt Knochenhauer. »die strenge Bedeutung von *äquivalent* läfst sich in diesem Fall überhaupt nicht feststellen, insofern sie aussagt, dafs eine Drahtverbindung für einen Kupferdraht in gestreckter Form, abgesehen vom Widerstand, substituirt werden kann, ohne die ganze Art und Weise der Batterieentladung zu ändern.«

Die auf Seite 460 bis 461 sowie in der Fortsetzung S. 655 bis 660 angeführten Galvanometerbeobachtungen zeigen, daß dasselbe Verhalten noch stattfindet, wenn in einem Zweige namhafte Magnetisirungen weichen Eisens durch die Entladung hervorgebracht werden: ein bemerkenswertes Resultat des Versuchs, aber, insofern bei Entwicklung der Theorie dieser Fall ausgeschlossen wurde, nicht hierher gehörig. Ebenso wenig die auf denselben Seiten angeführten Thermometerbeobachtungen. Es folgt also auch nicht im Entferntesten daraus, daß die Theorie (wie Knochenhauer S. 660 meint) »nicht mit den durch die Versuche gegebenen Thatsachen übereinstimme.«

Noch weniger als die letzten Beobachtungen, steht das auf S. 661 bis 664 Vorgebrachte, in irgend einer Beziehung zu meiner theoretischen Untersuchung über die Stromverzweigung: nirgends findet sich in dieser Untersuchung der Fall behandelt, wo in einem Zweige eine Unterbrechung der Leitung stattfindet, nirgends der Fall, wo der Hauptbatterie eine Nebenbatterie beigeordnet ist. Es soll damit nicht gesagt seyn, daß sich die mathematische Theorie der Elektrizität nicht auch auf diese Fälle anwenden liesse; allein die von mir aufgestellten Formeln beziehen sich nicht darauf; man darf sich daher auch nicht wundern, daß diese Formeln die, durch derartige Versuche gefundenen »Thatsachen nicht ausdrücken.«

Auf Seite 666 folgt die Ausführung einer Integration: dieselbe würde mich nicht befremden, wenn es sich hier um die Entwicklung der Theorie handelte, oder wenn eine Formel gewonnen würde, die sich in besserer Weise auf die vorliegenden Versuche anwenden liesse; da aber Beides nicht der Fall ist, so darf ich auch die daran geknüpften, mir zum Theil unverständlichen Betrachtungen mit Stillschweigen übergehen.

Das, was nun bis Seite 672 folgt, ist im Wesentlichen ein Versuch, die auf S. 454 u. f. aufgeführten, mit einem dünnen Platindraht angestellten Beobachtungen, mit der von mir in der mehrfach genannten Abhandlung gegebenen For-

mel (für die Erwärmung in den Zweigen eines Schließungsbogens durch eine oscillatorische Batterieentladung) numerisch zu vergleichen. Dafs die Versuche sich dazu nicht eignen, habe ich schon oben gesagt, doch möge es mir gestattet seyn, zu zeigen, wie oberflächlich der Verfasser sich über die Schwierigkeiten hinweggeholfen hat.

Seite 667 macht er die Annahme, dafs der Widerstand des Zweigsystems bei der oscillatorischen Entladung gleich $\frac{1}{4} \frac{(\theta_1 + \theta_2)^2}{\theta} \cdot (\omega_1 + \omega_2)$ gesetzt werden könne, wo θ_1, θ_2 die Erwärmungen an identischen Prüfungsstellen respective im Stamm und in den Zweigen I und II, ω_1 und ω_2 die galvanischen Widerstände der Zweige sind; — eine willkürliche Annahme, die durch Nichts begründet wird.

Seite 667 bis 671 ¹⁾ macht er die ebenfalls willkürliche Annahme, dafs die elektrodynamische Constante des Zweigsystems gleich der halben elektrodynamischen Constante des gut leitenden Zweiges gesetzt werden könne ²⁾.

1) Dafs Knochenhauer hier, wie an andern Orten, öfters einfach von Länge spricht, wenn er „aequivalente Länge“ meint, gehört zu den vielen Ungenauigkeiten im Ausdruck, die seine Auseinandersetzungen nicht selten ganz unverständlich machen.

2) Aus Gleichung (1) und (2), diese Annalen Bd. 130, S. 441 folgt:

$$w, i_1 + a_1 \frac{di_1}{dt} = w i + a \frac{di}{dt}$$

wo w und a respective den Widerstand und die elektrodynamische Constante des Zweigsystemes (dasselbe als Ganzes genommen) bezeichnen, die übrigen Buchstaben aber die dort angegebene Bedeutung haben. Findet eine oscillatorische Entladung statt, so kann man die in derselben Abhandlung zu findenden Werthe von i_1 , $\frac{di_1}{dt}$, i und $\frac{di}{dt}$ als Functionen von t einsetzen und erhält eine Gleichung, welche für alle Werthe von t gelten mufs. Setzen wir $t = 0$ und schreiben $A_0 + a$ statt A , wobei A_0 die elektrodynamische Constante des *Schließungsbogens ohne das Zweigsystem* bedeutet, so erhalten wir durch Reduction

$$a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$$

als *allgemein gültig für eine oscillatorische Entladung*. Es bezeichnen hier, wie wohl kaum zu erwähnen nöthig, a_1 und a_2 die elektrodynamischen Constanten der einzelnen Zweige.

Auf Seite 671 bespricht er eine dritte Schwierigkeit, nämlich die Umwandlung der »äquivalenten Länge« in die elektrodynamische Constante. Schon oben auf Seite 643 bis 645 habe ich ausführlich besprochen, daß für den »gestreckten Draht«, durch dessen Länge die »äquivalente Länge« der gebrauchten Inductionsrollen gemessen wird, die elektrodynamische Constante nicht in der Weise berechnet werden darf, als wäre er ein geradliniger Draht von unendlich kleinem Durchmesser.

Die auf Seite 454 Anm. 3 von Knochenhauer gemachte und hier auf S. 672 benutzte Angabe, daß ein 5 Fuß langer, auf eine enge Glasröhre gewickelter Kupferdraht eine seiner natürlichen gleiche »äquivalente« Länge habe, ist ungenügend, weil man von den Fehlergrößen des Versuches, der zu diesem Schlusse geführt, keine bestimmte Vorstellung hat.

Ob die Berechnung der absoluten Widerstände des Schließungsbogens und seiner einzelnen Theile ohne directe Vergleichung mit einem absoluten Normalwiderstande, hinreichend genaue Zahlen liefern könne, will ich dahingestellt seyn lassen: jedenfalls möchte ich aber hier darauf aufmerksam machen, daß bei Berechnung der Erwärmung nach $\int i^2 dt$ die fehlerhaften Werthe aus i im Allgemeinen in quadratischer Form im Resultat erscheinen.

Es erweist sich also die Ermittlung der Constanten bei dem Versuche Knochenhauer's, die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen, als vollkommen ungenügend; doch nicht dieß allein; ich vermisse in der Abhandlung noch die Besprechung eines anderen wesentlichen Punktes. Bei Entwicklung der Formeln für die Stromstärke in jedem der beiden Zweige eines verzweigten Schließungsbogens machte ich die Voraussetzung, daß die Inductionswirkungen der beiden Zweige auf einander, so wie auf die Stammleitung, gegen die Inductionen, welche jedes einzelne Glied auf sich selbst ausübt, vernachlässigt werden könnten: dieser Vor-

aussetzung wird in der Knochenhauer'schen Abhandlung mit keiner Silbe gedacht und auch aus der Beschreibung des Versuches ist nicht ersichtlich, ob sie erfüllt war.

**IX. Ueber das Schwimmen des festen Eisens auf flüssigem; nebst Bemerkung über den Trèves'schen Versuch;
von Dr. L. Overzier in Cöln.**

Festes Eisen schwimmt auf flüssigem; es ist dies eine Beobachtung, die Jeder leicht anstellen kann, wenn er nur in eine Eisengiesserei sich begeben, und zur Zeit des Gusses ein Stück schon erkaltetes, festes Eisen auf die noch flüssige Masse werfen will. Die Thatsache steht fest; eine hinreichende, alle Entgegnung beseitigende Erklärung wurde aber bis jetzt meines Wissens noch nicht gegeben, obgleich das Problem schon in mehreren Hauptversammlungen des sächsischen Ingenieur-Vereins und des Vereins deutscher Ingenieure zur Besprechung vorlag.

Es liegt sehr nahe, zunächst an die allgemein bekannte, dabei für den Haushalt der Natur so überaus wichtige Eigenthümlichkeit des Wassers zu denken, demgemäß dasselbe von 3° R. auf- und abwärts an Dichte abnimmt, und zwar ist nach übereinstimmenden Versuchen von Dufour, Despretz, Kopp und Duvernoy die Ausdehnung vom Zustande seiner größten Dichte bis zum Gefrierpunkte fast doppelt so groß, als die bis zur Siedhitze. Gefäße, in denen Wasser gefriert, selbst starke eiserne Bomben, springen, Baumstämme platzen bei großer Kälte. Die Lockerung des Bodens durch Ausfrieren, die Zersprengung von Felsen durch Erstarren des Wassers in den Spalten und Rissen etc. sind nur Folgen der unwiderstehlichen Kraft, mit welcher sich jene Ausdehnung vollzieht. Uebrigens steht das Was-

ser in dieser Hinsicht nicht vereinzelt da. Das Rose'sche, aus 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei und 1 Theil Zinn bestehende Metallgemisch dehnt sich nur bis zur Temperatur von $35^{\circ},3$ R. stufenweise aus, zieht sich dann bei weiterer Erwärmung rasch zusammen und erreicht bei $55^{\circ},2$ R. seine größte Dichtigkeit. Aehnlich verhält sich absoluter Alkohol, welcher nach Versuchen von Tralles seine größte Dichte bei $-89^{\circ},5$ C. erreicht, bei noch niedrigerer Temperatur sich jedoch wieder ausdehnt. Recknagel untersuchte den Einfluss, den ein Zusatz von Alkohol auf das Erstarren des Wassers ausübt. Er fand die Intervalle für die Ausdehnung des wasserhaltigen Weingeistes größer als beim Wasser, während sie bei Salzlösungen bekanntlich geringer sind. Auch Wismuth dehnt sich beim Erstarren stark aus, wahrscheinlich auch Antimon. Der Grund dieser Erscheinung ist wohl darin zu suchen, dass die Massetheilchen bei ihrer mit dem Dichtigkeitspunkte beginnenden Neigung sich zur krystallinischen Structur zu ordnen, sich wahrscheinlich nach gewissen Richtungen hin anziehen, nach anderen abstoßen und so von dem Zustande gleichförmiger Anziehung, welcher die Kugelform bedingt, sich entfernen. Die Beobachtungen von Savart, denen gemäß das Wasser im Zustande seiner größten Dichtigkeit das Maximum, unmittelbar darauf, bei $+1$ bis $+2^{\circ}$ C. das Minimum seiner Zähigkeit besitzt, und dieselbe dann bis 0° wieder zunimmt, deuten darauf hin, dass, wie Savart bemerkt, die Wassertheilchen während dieses Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Zustand um ihren Schwerpunkt sich drehen, indem sie hierbei vorübergehend in eine solche Lage gerathen, dass sie sich untereinander in einem Zustande schwankenden Gleichgewichtes befinden, und können um so weniger befremden, wenn man berücksichtigt, dass die Krystallform des Eises höchst wahrscheinlich eine hexagonale Säule ist.

Wenn Meister, gestützt auf einen, in dies. Ann. Bd. 104, S. 657 mitgetheilten Versuch, das Vorhandenseyn von Luftbläschen als Ursache des geringeren specifischen Gewichtes des Eises annehmen möchte, so dürfte bei den entsprechen-

den Beobachtungen von C. Brunner, welcher das specifische Gewicht selbst des luftfreien Eises geringer als das des Wassers fand, jedenfalls der aus dem Meister'schen, immerhin interessanten Versuche gezogene Schluss ein verfehlter seyn. Die Eismasse sinkt unter, nicht weil sie durch Entweichen der Luft schwerer wird, sondern weil das Wasser nach Verringerung des auf ihm lastenden Atmosphärendruckes sich ausdehnt, also specifisch leichter wird, eine Ausdehnung, der die feste Eismasse nicht in gleicher Weise unterliegt.

Anders verhält es sich dagegen bei Gufseisen. Es läßt sich nachweisen, daß kaltes festes Eisen dichter und daher relativ schwerer ist als flüssiges. Man weiß ferner, daß das flüssige Eisen die Formen, in welche es gegossen wird, sehr genau ausfüllt. In Folge der großen Zusammenziehung der flüssigen Masse beim Erstarren muß dabei das Modell immer noch um ein Gewisses größer seyn als der eiserne Gegenstand, welcher durch den Guß erhalten werden soll. Festes Eisen nimmt ein geringeres Volumen ein, als eine gleiche flüssige Masse, müßte also in derselben untersinken. Weshalb schwimmt es?

Der Hinweis auf den innigeren Zusammenhang der Molecule an der Oberfläche einer Flüssigkeit, als in ihren Inneren zeigt sich schon auf den ersten Blick als unhaltbar. Feine Nähnadeln, Erdtheile usw. schwimmen freilich auf specifisch leichterem Wasser, indem sie die Oberfläche wie ein leicht gespanntes Häutchen eindrücken. Aber dieses Schwimmen dauert nur so lange, als sie nicht übernetzt sind. Sobald sie nass geworden sind, mit andern Worten, sobald das Häutchen durchbrochen ist, sinken sie sehr rasch unter. Anders verhält es sich beim festen Eisen, indem die einzelnen selbst niedergetauchten Stücke mit einer gewissen Kraft emporschnellen.

Als Ursache dieses Schwimmens lassen sich drei Möglichkeiten annehmen, deren Realität näher zu untersuchen mir jedoch augenblicklich Gelegenheit und Instrumente fehlten.

Man könnte zunächst darauf hinweisen, daß auch Eis bei fortgesetztem Erkalten sich zwar noch immer ausdehnt, dann aber sich rasch zusammenzieht. Es bekommt Spalten und Risse. Umgekehrt stellen sich auf weiten Eisflächen, wenn nach anhaltender Kälte das Wetter wärmer wird, die Schollen wie Kartenhäuser auf und schieben sich oft an 6 Fuß und noch mehr über das Ufer hinaus. Auch der Alkohol, wenn er über $-89^{\circ},5$ C. erkaltet wird, nimmt wieder schnell an Dichte zu. So könnte denn auch das erstarrte Eisen, wenn auch anfangs namentlich, so lange es im Contacte mit der heissflüssigen Masse seinem Schmelzpunkte sich noch sehr nahe befindet, in der That specifisch leichter seyn, als das flüssige Eisen, daher schwimmen; bei fortgesetztem Erkalten dagegen in Folge der fortschreitenden Zusammenziehung wieder specifisch schwerer als die noch flüssige Masse werden. Mehrere Anzeichen sprechen für diese Erklärung.

Es ist bekannt, daß Eisen- und Zinkgüsse sich durch grobe Schärfe und Sauberkeit auszeichnen, weniger die von Messing und Tombak. Der Blei-Antimonguß zeigt dagegen wieder schöne Feinheit und Schärfe. Eine Erklärung des vorliegenden Abkühlungsprocesses müßte füglich drei Perioden unterscheiden.

Nach dem Füllen der Form giebt zunächst das eingegossene Metall denjenigen Theil seiner Wärme, durch welchen es über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, theils an die Form, theils an die Luft ab. Um daher eine zu schnelle Abkühlung zu vermeiden, wodurch bei der zunehmenden Zähigkeit der Masse die Schärfe des Gusses leiden würde, muß die Form zuvor hinreichend erwärmt werden. Bis zum Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand hat erstens die Form an Ausdehnung gewonnen, zweitens die eingegossene Masse eine bestimmte Zusammenziehung erfahren. Im Momente des Erstarrens nimmt jedoch in Folge der neuen Anordnung der kleinsten Theilchen das Volumen der eingeschlossenen Masse zu, so daß das Metall mit einer gewissen Kraft in die feinsten Vertiefungen der Form sich hineinprefst. Daher die bei Eisen-, Zink-, und Antimongüssen so ausgezeichnete

Schärfe der Abdrücke. Die allmähliche Zusammenziehung der Form beim Erkalten und der Druck, welcher dadurch auf die eingeschlossene Masse ausgeübt wird, dürfte vielleicht durch die im Augenblicke des Erstarrens frei werdende Wärme paralytisch werden. Zum Erzielen sauberer Güsse wäre demnach nicht nur die Ausdehnung der Form und die Zusammenziehung der Masse ins Auge zu fassen, sondern zugleich ein Zusatz solcher Metalle anzurathen, welche wie Wismuth, Antimon eine im Momente des Erstarrens erfahrungsgemäss starke Ausdehnung besitzen. Beim Erkalten des erstarrten Stückes bis zur Temperatur der Atmosphäre tritt wieder Zusammenziehung ein, welche oft sehr beträchtlich wird und die im Erstarrungsmomente eingetretene Ausdehnung weit überragt. Der Modelleur oder Former muß daher die Stärke dieses Schwindens genau kennen, um die erforderliche Grösse der Form beurtheilen zu können. Doch variirt der Betrag ungemein nach der Natur des Metalles und nach besonderen Umständen in einzelnen Fällen, wobei voraussichtlich nicht nur die Gestalt und Grösse des Gußstückes, der Grad der Ueberhitzung des Metalles vor dem Eingiessen in die Form, sondern auch die Ausdehnung des jedesmaligen Metalles beim Erstarren, sowie die Wärmeleitungsfähigkeit und der Ausdehnungscoefficient der Form ihren Einfluß geltend machen.

Versuche an Ort und Stelle müssen das Nähere ergeben. Man bringe ein Handstück schon erkalteten Eisens auf die noch flüssige Masse. Dasselbe müßte, wenn ein dem Eise analoges Verhalten Grund des Schwimmens wäre, anfangs unter sinken, und erst dann wieder an die Oberfläche kommen, wenn es eine dem Schmelzpunkte nahe Temperatur angenommen hat. Bei der Leitungsfähigkeit, welche Eisen für Wärme besitzt, kann der Moment nicht lange auf sich warten lassen. Die Eisenmasse muß emporschnellen. Folgender, leicht anzustellende Versuch dürfte vielleicht die Frage über ein dem Eise analoges Verhalten zur Entscheidung bringen. Man fülle ein Platingefäß mit geschmolzenem Eisen; im Contacte mit dem heissflüssigen Inhalte wird sich dasselbe

ausdehnen. Um eine genaue Füllung zu erzielen, giesse man das Nöthige zu und verschliesse sorgfältig. Beim Erkalten des Ganzen muß, wenn beim Erstarren des flüssigen Eisens eine Zunahme des Volumens eintritt, das Gefäß springen, um so mehr, als das Platin sich gleichzeitig zusammenzieht. Im anderen Falle würde ein Reißen der Gefäßwände nur dann eintreten, wenn das Platin sich stärker wie Eisen zusammenziehen sollte, was aber für eine Temperaturverminderung von 100° auf 0° C. erfahrungsgemäß nicht der Fall ist.

Wie aber, wenn das auf die flüssige Masse gebrachte Stück festen Eisens, obgleich specifisch schwerer, ohne erst unterzutauchen, auf der Oberfläche schwimmen sollte? Obige Erklärung würde in diesem Falle unzureichend seyn. Man könnte geneigt seyn, im ersten Augenblicke an die tragende Kraft eingeschlossener Gase zu denken. Kupfer und Silber zeigen bekanntlich nach dem Erstarren eine blasige Structur. Nach Dick, Russell und Matthiessen wäre dieselbe jedoch keineswegs Folge absorbirter Gase, sondern durch Reduction des Kupferoxyduls durch Holzkohle zu erklären, welche mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird durch die fortwährende Strömung, welche von der sich abkühlenden Oberfläche ausgeht. So lange das Ganze flüssig ist, scheidet sich Kohlenoxyd aus; so bald eine feste Kruste sich bildet, wird diese gehoben. Das während des Erstarrens sich bildende Kohlenoxyd bleibt, da es nicht entweichen kann, vertheilt in der Masse zurück, und ertheilt dem Kupfer jene blasige Structur. Beim Erkalten darf daher das geschmolzene Kupfer nicht einen Augenblick mit Sauerstoff in Berührung kommen. Es muß unter der Holzkohle erkalten und liefert dann einen dichten, festen Guß.

Anders verhält es sich beim Eisen. Hier ist das Ganze nach dem Erstarren unter sonst gleichen Umständen äußerst homogen und dicht. Uebrigens würde das Vorhandenseyn blasig aufgetriebener, mit Gasen angefüllter Räume *eo ipso* ein geringeres specifisches Gewicht bedingen. Das feste Stück ist aber von Hause aus specifisch schwerer als flüssi-

gas Eisen, und dennoch schwimmt es. Aber beim Erhitzen strömen die eingesperrten Gase und Wasserdämpfe mit einer gewissen Kraft aus. Könnte man nun nicht diesem Gasstrom die tragende Kraft zuschreiben? Warum treten denn nicht ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Körpern ein, welche nachweisbar noch weit mehr Gase in sich aufgenommen haben. Uebrigens fängt das feste Eisen sehr bald an seiner Oberfläche zu schmelzen an. Dennoch schwimmt es weiter. Die Tragkraft der Gase müßte doch mit dem Aufhören des Ausströmens ebenfalls erlöschen.

Aber das Eisen zeigt sich bei höherer Temperatur sehr permeabel für Gase. Versuche von Sainte-Claire Deville und Troost ergaben, daß Wasserstoff und Stickstoff, nach neueren Versuchen auch Kohlenoxyd, vermöge der endosmotischen Zugkraft der Metalltheilchen durch eine erhitzte Eisenmasse hindurchgehen. Dieselbe wirkt gleichsam wie eine Pumpe, welche die Gase einsaugt und nach Außen leitet. Es ist daher sogar sehr wahrscheinlich, daß bei diesem endosmotischen Einsaugen der Gase das Volumen des Eisens eine Ausdehnung erfährt und zwar mit einer ähnlichen Kraft, mit welcher capillares Eindringen von Feuchtigkeit in dörres Holz erfolgt. Wir hätten demnach nur eine Ausdehnung der Erscheinungen bei tropfbaren Flüssigkeiten auf gasförmige. Wenn auch die Kraft dieses Eindringens bisher keine practische Verwerthung fand, so doch die Thatsache selbst, indem Sainte-Claire Deville ein Eisenrohr in einem Ofen als das wirksamste Mittel empfahl, um die sich entwickelnden Wasserstoff- und Kohlenoxydgase zu entfernen. In Folge dieser mit innerer Nothwendigkeit erfolgenden Volumenzunahme wäre das Schwimmen leicht zu erklären. Es würden daher, um Gewissheit zu erlangen, solche festen Stücke nach einem längeren Contacte mit der heissflüssigen Masse auf specifisches Gewicht und aufgenommene Gase zu untersuchen seyn.

Eine dritte Möglichkeit bliebe noch zu besprechen. Es ist so gut wie gewiß, daß jede Strömung des molecularen

Gleichgewichtes an einem Körper Elektricität hervorruft. Berücksichtigen wir, daß durch Berührung ungleichartiger Molecüle, daß Temperaturdifferenzen selbst eines und desselben Metalles (Stoffes?), daß Druck und Stofs und im entgegengesetzten Sinne Spaltung und Trennung, daß selbst endosmotisches Eindringen von Gasen und Flüssigkeiten in poröse Stoffe, daß chemische Verbindung und Scheidung, daß Lichtstrahlen und Schallwellen als ebenso viele Elektricitätsquellen sich kund geben, so gewinnt die Vermuthung grofse Wahrscheinlichkeit, daß Elektricität nur eine Bewegungserscheinung und daher nur als eine Umwandlung der jedesmaligen Bewegungsform in die specielle der Elektricität aufzufassen sey ¹⁾. Doch sey dem, wie ihm wolle, wir haben in unserem Falle die verschiedensten Elektricitätsquellen mit einander und auf einander wirkend. Mögen die durch Contact oder, wenn man will, durch chemische Action erzeugten elektrischen Ströme (fein zertheilte, innig an einander liegende Kohlen- und Eisentheilchen bilden, Gase durchziehen die Masse) ungerichtet seyn, die thermoelektrischen Ströme, welche in Folge der Temperaturdifferenz zwischen den heifßflüssigen und noch festen kälteren Metalltheilchen in bestimmtem Sinne die Masse durchziehen, wirken richtend auf die Gesamtheit. Welche Schlüsse lassen sich hieraus auf das Schwimmen der Eisenmasse ziehen? Die Theile eines und desselben geradlinigen Stromes stoßen einander ab. Füllt man nämlich eine durch eine Scheidewand in zwei Abtheilungen getrennte Wanne mit Quecksilber und läßt in beiden Abtheilungen mit Seide überzogene Kupferdrähte schwimmen, welche an dem einen Ende durch einen die Scheidewand überbrückenden Bogen verbunden sind, werden dann die von den Polen einer Kette kommenden Drähte in den Verlängerungen der Arme in die Abtheilungen einge-

1) Ein näheres Eingehen auf die hier ausgesprochene Ansicht, wobei das Auftreten sog. positiver und negativer Elektricität, die verschiedene Natur des elektrischen Lichtes, die Gesetze elektrischer Spannung eine eingehende Betrachtung finden sollen, sey einem späteren Aufsätze vorbehalten.

taucht, so schwimmt der Kupferdraht auf dem Quecksilberfortgleitend zurück. Dasselbe findet in unserem Falle statt. Auch hier stoßen sich die einzelnen Theilchen desselben Stromes ab. Die Wirkung der an beiden Polen erfolgenden Abstossung äußert sich nach oben, wohin die feste Masse entweichen kann; sie wird daher durch die repulsirende Kraft sowohl an den + als — Enden getragen. Wenn aber nicht bei allen Körpern in ähnlichen Fällen dieselbe Erscheinung auftritt, so müssen wir bedenken, daß die Richtung und Stärke der erregten Ströme von der Natur der jedesmaligen Substanz abhängt, daß die elektrische Abstossung je nachdem von der größeren specifischen Schwere überwunden wird. Wir wissen zudem, daß durch elektrische Strömung die Leiter magnetisch werden, und Eisen das *κατ' ἐξουσίαν* magnetische Metall ist. Auch hat der Trèves'sche Versuch¹⁾ gezeigt, daß eine Gufsmaße von ihrem, einer Temperatur von 1300° entsprechenden flüssigen Zustande bis zur vollständigen Erkaltung stark magnetisch seyn kann. Doch blieben vielleicht in Betreff eines Punktes Zweifel. Daß in Folge der erkannten Ursachen elektrische Differenzen entstehen, ist gewiß; ob dieselben aber durch Strömung sich ausgleichen, darüber könnte man bei der nahen Aneinanderlagerung der Moleküle Scrupel empfinden. Wird aber nicht eine im Kreise aufgeführte Zamboni'sche Säule ebenso gut Ströme zeigen, als wenn die entgegengesetzt erregten Platten durch einen leitenden Draht verbunden sind? Zeigt nicht ein Wismuthring an einer Stelle erhitzt, einen Strom an? Verengen wir den Kreis bis zur Aneinanderlagerung der Theilchen, so sind wir zwar nicht mehr im Stande ein Galvanometer einzuschalten, wenn wir nicht wieder einen Kreis construiren wollen, doch die gerichteten Ströme bleiben in ihrer inneren Wirkung dieselben. Aber selbst im ungünstigsten Falle bleibt die elektrische Differenz, und die einzelnen Theile der offen gedachten Säule stoßen sich ebenso ab; daher das Schwimmen der festen Masse auf der

1) Ueber den Trèves'schen Versuch vergl. die Bemerkung am Schluß.

flüssigen. Doch scheint mir das Vorhandenseyn von Strömen wahrscheinlicher, indem die elektrische Erregung gerade bei der nahen Aneinanderlagerung der Molecüle eine stetige Ausgleichung, die fortdauernde Erwärmung bis zum Schmelzen eine stetige Erregung bedingt.

Welcher von diesen drei Fällen Realität beanspruche, ob sie nicht alle drei zusammenwirkend das Schwimmen hervorbringen, darüber müssen Untersuchungen an Ort und Stelle unterscheiden. Mir fehlten dazu Gelegenheit und Instrumente.

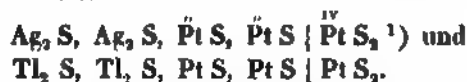
Bemerkung über den Trèves'schen Versuch.

Das Resultat des Trèves'schen Versuches darf wohl als sicher angesehen werden. Ebenso gewiss ist es jedoch, daß ein Magnet durch Erwärmen an Magnetismus verliert. Wie ist dieser scheinbare Widerspruch zu lösen? Durch Annahme thermo-elektrischer Ströme. Nach Peltier's Entdeckung entsteht, wenn durch zusammengelöthete Metalle ein Volta'scher Strom geleitet wird, Erwärmung oder Erkaltung, je nachdem die Richtung dieses Stromes entgegengesetzt oder einerlei ist mit der Richtung jenes thermo-elektrischen Stromes, der durch Erwärmen der betreffenden Löthstelle entsteht. Jeder Volta'sche Strom, welcher einen aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Bogen durchzieht, wird daher *eo ipso* in diesem einen thermo-elektrischen Strom entgegengesetzter Richtung erzeugen, welcher schwächend auf den ersten wirkt. Bei künstlich hervorgerufener Erwärmung wird dieser letztere noch verstärkt, und so bei hinreichender Erwärmung der erstere in seiner Wirkung aufgehoben. Beim Erkalten entstehen hingegen thermo-elektrische Ströme derselben Richtung, wie der Volta'sche. Es wird dadurch also nicht nur der natürliche thermo-elektrische aufgehoben, sondern noch die Wirkung des Volta'schen vermehrt.

**X. Ueber neue Schwefelsalze:
von R. Schneider.**

(Vierte Abhandlung.)

Am Ende der letzten Abhandlung (s. d. Ann. Bd. 138, S. 604 bis 628) habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit überraschender Leichtigkeit den Austausch des Natriums gegen andere Metalle gestattet. An Verbindungen, die auf solche Weise aus der Natriumverbindung entstehen, wurden bereits beschrieben das Silberplatin-Sulfoplatinat und das Thalliumplatin-Sulfoplatinat, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt ist:



Ich lasse nun zunächst die Beschreibung einiger Verbindungen folgen, die derselben Reihe angehören, die aber an Stelle des Natriums zweiwerthige Metalle enthalten.

17. Kupferplatin-Sulfoplatinat.

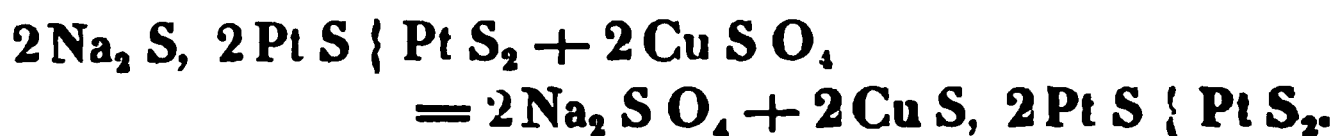
Diese Verbindung wird mit Leichtigkeit erhalten auf Zusatz einer verdünnten Kupfervitriollösung zu frisch bereitetem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat bei möglichst abgehaltener Luft. Obschon dabei die rothen Krystalle sofort eine dunkel schwarzblaue Farbe annehmen, so bedarf es doch einer etwas längeren Einwirkung der Kupferlösung, ehe das Natrium bis auf den letzten Rest durch Kupfer verdrängt ist. Nach einiger Zeit filtrirt man die Krystalle ab, wäscht

1) In die Formel dieser Silber-Verbindung hat sich in der vorigen Abhandlung (l. c. S. 625 Z. 5 von oben) ein bedauerlicher Druckfehler eingeschlichen: selbstverständlich muß es am Ende der Formel statt Pt_2 heißen PtS_2 .

Ein zweiter Druckfehler findet sich in derselben Abhandlung S. 606, wo es in der ersten der beiden eingerückten Formeln statt Cu_2S heißen muß: Cu_2S .

sie mit kaltem Wasser aus und trocknet sie bei gelinder Wärme im Wasserbade.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt im Sinne der Zeichen



Bei der Analyse derselben wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,570 Grm., durch Rösten an der Luft zersetzt, gaben 0,362 Grm. Platin und 0,100 Grm. Halb-Schwefelkupfer.
- 2) 0,274 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,410 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel



	Berechnet	Gefunden	
		I	II
2 Cu = 127,0	13,93 Proc.	14,03	—
3 Pt = 592,2	64,99 „	63,51	—
6 S = 192,0	21,08 „	—	20,55.
<u>911,2</u>	<u>100,00.</u>		

Diese Kupfer-Verbindung bildet ein Aggregat schwach glänzender, dunkelblaugrauer Krystallnadeln, die wahre Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat sind. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Bei Luftzutritt erhitzt, verglimmen sie wie Zunder unter Ausstoßung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zu einem schwarzgrauen Gemenge von metallischem Platin und Kupferoxyd.

An kochende Salzsäure und Salpetersäure geben sie unter partieller Zersetzung und mit Hinterlassung dunkel stahlgrauer Nadeln das Kupfer ab und selbst von kochendem Königswasser werden sie nur unvollständig zersetzt.

18. Bleiplatin-Sulfoplatinat.

Wird auf ähnliche Weise erhalten wie die vorige Verbindung unter Anwendung einer verdünnten Lösung von

neutralem Bleinitrat. Nachdem die Kryställchen sich gleichmäßig dunkelschwarzgrau gefärbt haben, werden sie mit kaltem Wasser ausgewaschen. Hierbei scheint ein wenig des im Ueberschuß angewandten Bleinitrats hartnäckig zurückgehalten zu werden.

Da über die Zusammensetzung dieser Verbindung — nach ihrer Bildung zu urtheilen — kaum ein Zweifel bestehen konnte, so habe ich geglaubt, mich bei der Analyse auf eine Bleibestimmung beschränken zu dürfen.

0,445 Grm., unter Kohlensäure scharf getrocknet, gaben, durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zersetzt, 0,223 Grm. Bleisulfat.

Dieser Werth befindet sich mit der Formel



in genügender Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
2Pb = 415,0	34,58 Proc.	34,16
3Pt = 592,2	49,35 "	—
6S = 192,0	16,07 "	—
<u>1199,2.</u>		

Die Verbindung bildet ein lockeres Aggregat dunkel-schwarzgrauer, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger Nadeln, die beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern verglimmen unter Auftreten von schwefliger Säure und unter Hinterlassung eines grauen Gemenges von Platin und Bleisulfat. Von Salzsäure wird sie selbst beim Sieden nur wenig angegriffen; kräftiger wirkt Salpetersäure ein, wobei ein Theil des Bleis gelöst wird, während ein anderer als Sulfat neben Schwefelplatin im Rückstande bleibt. Kochendes Königswasser greift die Verbindung energisch an, doch erfolgt auch hierbei nur schwierig völlige Lösung, da ein Theil des Schwefelplatins der Zersetzung hartnäckig widersteht.

19. Quecksilberplatin-Sulfoplatinat mit Quecksilberchlorid.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Kupfersulfat und Bleinitrat erfährt das frisch bereitete Dinatriumplatin-Sulfo-

platinat unter der Einwirkung einer mäßig concentrirten Quecksilberchloridlösung: es verwandelt sich dabei ziemlich schnell in ein schwammartig aufgelockertes Haufwerk dünner, dunkeläschgrauer, fast glanzloser Nadeln.

Hierbei findet indess nicht nur eine Vertretung des Natriums durch Quecksilber statt, sondern es wird zugleich etwas unzersetztes Quecksilberchlorid so fest gebunden, daß es selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser der Verbindung nicht wieder entzogen werden kann. Die Menge desselben scheint gewissen Schwankungen unterworfen und theils von der Concentration der angewandten Lösung, theils von der Dauer ihrer Einwirkung abhängig zu seyn. Wendet man eine kaltgesättigte Quecksilberchloridlösung im Ueberschuß an und läßt man dieselbe so lange einwirken, bis die graue Krystallmasse hinsichtlich ihres Farbentons keine bemerkbare Veränderung mehr erleidet, so beobachtet man an dem Präparate eine Zusammensetzung, die sich der Formel



angenähert zeigt, ohne derselben indess genau zu entsprechen.

- 1) 0,332 Grm. hinterließen nach dem Glühen an der Luft 0,116 Grm. metall. Platin.
- 2) 0,332 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,068 Grm. Chlorsilber und 0,296 Grm. schwefelsaures Baryum.

Die obige Formel verlangt:

Gefunden:

34,34 Proc. Platin	34,94 Proc.
46,32 " Quecksilber	46,21 " (Diff.)
8,22 " Chlor	6,62 "
11,12 " Schwefel	12,23 "
100,00.	100,00.

Die Verbindung ist wie die unter 17 und 18 beschriebenen vollkommen luftbeständig. Beim Erhitzen im Glasrohr giebt sie ein Sublimat, das neben Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber auch Quecksilberchlorür ent-

hält. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, läßt sie zunächst Chlorquecksilber entweichen, bei höherer Temperatur tritt unter Entwicklung von schwefliger Säure Verglimmung ein und der Glührückstand besteht aus reinem Platin, welches noch deutlich die Nadelform der ursprünglichen Krystalle erkennen läßt.

Von Salzsäure wird die Verbindung selbst in der Wärme nicht angegriffen: Königswasser wirkt zersetzend darauf ein, doch erfolgt auch nach lange fortgesetztem Kochen keine vollständige Lösung.

Wie schon früher angegeben wurde, wirken auch neutrale Eisenoxydul-Manganoxydul-Cadmiumoxyd- und Zinkoxydlösungen auf das Dinatriumplatin Sulfoplatinat zersetzend ein unter Bildung von Sulfosalzen, die allem Anschein nach eine den oben beschriebenen entsprechende Zusammensetzung besitzen. Ich habe dieselben nicht näher untersucht, da sie ein besonderes Interesse nicht darbieten.

Durch neutrale Erdsalze dagegen wird das Dinatriumplatin Sulfoplatinat nicht zersetzt. Es erfolgt also Zersetzung nur durch die Salze solcher Metalle, die aus ihren neutralen Lösungen durch Schwefelnatrium gefällt werden.

Außer den in den vorhergehenden Nummern beschriebenen existiren zahlreiche andere Verbindungen, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Schema



unterordnen. Es hat sich z. B. gezeigt, daß in den unter 12 und 13 besprochenen Platinverbindungen das Zinn durch Titan und (wenigstens in der Natriumverbindung) das Platin durch Iridium isomorph vertreten werden kann. Außerdem wird beim Zusammenschmelzen von Palladiumchlorür-Ammoniak oder von Schwefelpalladium mit einem Ueberschuß von Schwefel und Pottasche eine prachtvolle blaue Palladium Verbindung erhalten, die vielleicht derselben Reihe angehört, was indess noch der weiteren experimentellen Bestätigung bedarf.

Ich behalte mir vor, über diese sämtlichen, zum Theil sehr schönen Verbindungen in den nächsten Abhandlungen zu berichten. Für jetzt wende ich mich zur Beschreibung eines Schwefelsalzes, das sich hinsichtlich seiner Constitution den unter 2 und 5 besprochenen Wismuthverbindungen an die Seite stellt.

20. Schwefelkalium - Schwefelthallium.

Diese schöne Verbindung wird mit Sicherheit und Leichtigkeit erhalten, wenn man 1 Theil Thalliumsulfat (oder auch Chlorthallium) mit 6 Theilen trockenem kohlensaurem Kalium und 6 Theilen Schwefel etwa 10 Minuten lang über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt, während das Kaliumpolysulfuret sich mit gelber Farbe löst, die neue Thalliumverbindung in Form eines dunkel cochenillerothen Krystallpulvers, das, wie schon bei mäßiger Vergrößerung deutlich erkannt wird, aus lauter scharf ausgebildeten quadratischen Tafeln von gelbrother Farbe besteht. Dasselbe wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht völlig rein erhalten und hat nach dem Trocknen eine rothbraune Farbe.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,270 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter¹⁾ zersetzt, 0,400 Grm. Baryumsulfat und 0,288 Grm. Jodthallium.
- 2) 0,3335 Grm. (derselben Bereitung) wurden durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt. Aus der filtrirten Lösung wurde durch Ammoniak u. Schwefelammonium das Thallium gefällt und im Filtrat das

1) Es verdient bemerkt zu werden, daß beim Behandeln dieser Schmelze mit heißem Wasser sich etwas Thallium löst, während die Hauptmenge desselben als schwarzbraunes Peroxyd ungelöst bleibt. Es muß also, nachdem aus dem wässrigen Auszuge der Schmelze die Schwefelsäure gefällt worden ist, aus dem Filtrat die kleine, darin enthaltene Thalliummenge auf geeignete Weise abgeschieden und zur Bestimmung gebracht werden.

Kalium als Sulfat bestimmt. Das Schwefelthallium wurde auf bekannte Weise in Jodthallium verwandelt. Es wurden erhalten 0,094 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,358 Grm. Jodthallium.

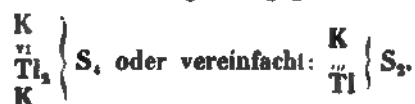
3) 0,436 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,124 Grm. schwefelsaures Kalium.

4) 0,307 Grm., durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,332 Grm. Jodthallium.

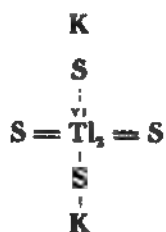
Diese Zahlen führen zu der Formel K_2S, Tl_2S_2 , wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$K^2 = 78,26$	12,74 Proc.	—	12,63	12,75	—
$Tl_2 = 408,00$	66,42 "	65,70	66,26	—	66,64
$S_4 = 128,00$	20,84 "	20,35	—	—	—
	<u>614,26</u>				
	100,00.				

Als typischer Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Verbindung könnte der folgende gegeben werden:



Die Structur der Verbindung könnte etwa in folgender Weise veranschaulicht werden:



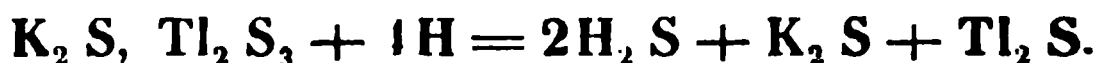
Hiernach ist klar, daß das Thallium in dieser Verbindung dreiwertig und die Gruppe Tl_2 sechswertig fungirt oder mit anderen Worten: daß die Verbindung die dem schwarzen Thalliumperoxyd (Tl_2O_3) entsprechende Schwefelungsstufe (Tl_2S_2) enthält, die meines Wissens bis jetzt im isolirten Zustande nicht dargestellt ist.

Dem entsprechend verhält sich auch die Verbindung gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur. Wird dieselbe nämlich im Wasserstoffstrome erhitzt, so schmilzt sie zunächst zu einer schwarzbraunen Masse; bei weiter gesteigerter Hitze läßt sie nahezu die Hälfte ihres Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff entweichen und der Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefelthallium.

0,4 Grm. Substanz gaben, nachdem das durch Wasserstoff daraus entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Auflösung von reinem Kupferniträt geleitet war, bei der Zersetzung des Schwefelkupfers 0,018 Grm. Schwefel in Substanz und 0,162 Grm. schwefelsaures Baryum.

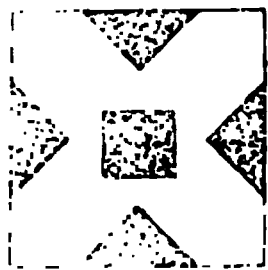
Die Hälfte vom Schwefelgehalte der Verbindung beträgt	Beobachteter Verlust an Schwefel
10,42 Proc.	10,05 Proc.

Die Wirkung des Wasserstoffs verläuft also im Sinne der Zeichen



Die Eigenschaften der Verbindung sind folgende: Rothbraunes, vollkommen gleichmäßiges Krystallpulver, aus kleinen, scharf ausgebildeten, viereckigen Tafeln bestehend, die in sehr dünnen Schichten gelb oder gelbroth und durchsichtig erscheinen. Ueber die Form derselben hat Hr. G. Rose die Freundlichkeit gehabt, mir die folgende Notiz zu geben:

»Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige quadratische Tafeln von röthlichgelber Farbe: die kleineren sind ganz rein, die grösseren enthalten in der Mitte eine kleinere Tafel von dunklerer Farbe in gleicher Stellung und solche dunkleren Partien finden sich auch in der Mitte der Ränder wie in der nebenstehenden Zeichnung dargestellt ist.«



Die Krystallchen besitzen lebhaften Glanz und geben feingerieben ein rostbraunes Pulver. Ihr spec. Gewicht ist = 4,263.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und werden von Wasser nicht verändert. Beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen sie zu einem schwarzbraunen Fluidum, das selbst bei schwacher Rothgluth nur eine Spur Schwefel ausgiebt und das beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrt. -- An der Luft erhitzt, färben sie sich dunkelschwarzbraun und sinken fast plötzlich, ohne wirklich zu schmelzen, auf ein geringes Volumen zusammen. Hierbei findet eine partielle Oxydation statt, denn in dem wässrigen Auszuge der erkalteten Masse läßt sich Schwefelsäure nachweisen.

Durch Salzsäure wird die Verbindung, besonders schnell beim Erwärmen, unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Abscheidung eines Gemenges von Chlorthallium und Schwefel zersetzt; der ausgeschiedene Schwefel erscheint durch eine geringe Beimengung von unzersetztem Schwefelthallium lichtbraun gefärbt. Aehnlich ist das Verhalten gegen mäßig concentrirte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt in der Wärme sofort Zersetzung unter Ausscheidung von gelbem Schwefel. Dagegen wirken Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung selbst in der Wärme nicht zersetzend ein.

Beim Uebergießen mit einer Auflösung von Silbernitrat erfahren die Krystallchen unter Aufnahme von Silber eine partielle Zersetzung: sie färben sich in Folge dessen zunächst oberflächlich, allmählich durch die ganze Masse stahlblau, ohne daß übrigens ihre Form eine Veränderung erleidet.

Hierbei findet indess nicht, wie bei der unter 1 beschriebenen Eisenverbindung (K_2S, Fe_2S_3), ein Austausch von Silber gegen Kalium allein statt, sondern gleichzeitig gegen Thallium, denn läßt man auf eine bestimmte Quantität der Verbindung diejenige Silbermenge einwirken, die gerade hinreichen würde, das Kalium zu ersetzen, so findet man in der Lösung, sobald das Silber daraus verschwunden ist, nicht nur Kalium, sondern auch Thallium in deutlich nachweisbarer Menge.

Ganz anders als gegen ein schmelzendes Gemenge von Pottasche und Schwefel verhält sich das Thalliumsulfat gegen ein solches von Soda und Schwefel. Die Schmelze erscheint in diesem Falle nach dem Erkalten fast ganz homogen und amorph: dieselbe giebt auf Wasserzusatz ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das aber höchst unbeständig ist und sich in Berührung mit Luft und grösseren Mengen von Wasser schnell tiefbraun färbt. Der ausgewaschene braune Rückstand, der an der Luft keine weitere Veränderung erleidet, scheint nur Thallium und Schwefel und zwar im Verhältniss von 4:5 Atomen zu enthalten.

Ich werde bei einer späteren Gelegenheit auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

Berlin, im April 1870.

XI. *Akustische Abstossung und Anziehung;* *von K. H. Schellbach.*

Wenn man glaubt die Wirkung von Atomen, die sie aufeinander aus sehr kleiner Entfernung ausüben, begreifen zu können, so muß man auch zugeben, daß Anziehung oder Abstossung der Materie sich auf sehr große Entfernungen erstrecken könne. Die magnetischen und elektrischen Wirkungen in die Ferne bedürfen dann keiner besonderen Erklärung und müssen nicht etwa durch Beihülfe eines Zwischenmittels hervorgerufen werden. Nichtsdestoweniger wäre es möglich, daß Oscillationen des Aethers oder der Luft Erscheinungen der Anziehung oder Abstossung auf größere Entfernungen hervorrufen.

Einige Versuche, die ich bereits im verflossenen Sommer anstellte und Hrn. Prof. Quincke zuerst mittheilte, scheinen diese Vermuthung zu bestätigen. Ich brachte näm-



lich die Flamme eines Stearinlichts fast in Berührung mit einer horizontal befestigten Stimmgabel. Sobald ich die Stimmgabel anstrich, wurde die Flamme ganz deutlich abgestoßen, so lange als die Gabel tonte. Befand sich die Flamme unter der Gabel, so wurde sie niedergedrückt und zu einer Scheibe abgeplattet. Aehnliche Erscheinungen zeigten vertical befestigte Klangscheiben und Orgelpfeifen. Eine Lichtflamme an die Mündung eines Resonanzkästchens mit einer Stimmgabel, die in der Sekunde 512 einfache Schwingungen machte, wurde stark und immerwährend abgestoßen, so lange die Stimmgabel tonte. Bei stärkerem Tönen der Stimmgabel erlosch das Licht. Eine Gasflamme von einem Centimeter Länge, die aus einem engen Glasrohre strömte, spaltete sich an der Mündung des Kästchens in zwei Zungen. Der von Räucherkerzen aufströmende Rauch wurde ebenfalls abgestoßen.

Gleich im Anfang meiner Versuche bemerkte ich, daß an Fäden hängende Holundermarkkugeln angezogen wurden, sowohl von einer tönenden Stimmgabel, als von vertical befestigten Klangscheiben. Von dem erwähnten Resonanzkästchen wurden leicht bewegliche Metallscheiben und Kugeln, selbst wenn die Massen 120 Gramm schwer waren und sich acht Centimeter weit von der Mündung befanden, deutlich angezogen und zur Berührung mit dem Kästchen gebracht.

Mehrere dieser Versuche habe ich bereits zu Ende des vorigen Sommersemesters Hrn. Geheimrath Magnus mitgetheilt, der die jungen Physiker, welche bei ihm arbeiteten, damit bekannt machte. Auch Hr. Prof. Poggenendorff sah im December einige dieser Versuche bei mir. Es scheinen aber nicht alle Stimmgabeln diese Erscheinung in gleicher Stärke hervorzurufen, denn als ich im verflorbenen Herbste dieselben Versuche mit anderen Apparaten ausführen wollte, mißlangten sie.

Wegen vieler Berufsgeschäfte bin ich bisher verhindert worden, meine Versuche fortzusetzen. Da ich aber aus No. 115

der *Proceedings of the Royal Society of London* ersehe, daß Hr. Guthrie ähnliche Versuche angestellt hat, so lüde ich mich jetzt zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlaßt.

XII. Ueber die durch Muskelcontractionen geleistete Beugungsarbeit; von Dr. R. Most.

Ist ein Muskel AB (Fig. 10 Taf. II), z. B. der *m. brachialis internus*, in der Contraction begriffen, um die Knochen AC und BC einander zu nähern, so ist das Drehungsmoment, welches derselbe ausübt, wegen des veränderlichen Abstandes CD des Muskels vom Gelenk C , selbst veränderlich; wichtiger als die Frage nach diesem Drehungsmoment, auf welches in den anatomischen Lehrbüchern aufmerksam gemacht wird ¹⁾, erscheint uns die Frage danach, wie die in den Muskeln disponible Arbeit zur Verwendung komme. Bezeichnen wir die augenblickliche Länge des in der Contraction begriffenen Muskels AB mit u , so wird die Kraft K , welche er in diesem Zustande zu leisten fähig ist, offenbar eine Function von u seyn: da es sich hier nur um eine Schätzung handelt, soll die Kraft K in den nachfolgenden Rechnungen constant angenommen werden: für die unendlich kleine Contraction du ist die Arbeit gleich $K du$. Bezeichnet man nun die größte Länge des Muskels, bei welcher er also in keiner Weise tetanisirt ist, mit a , seine kleinste Länge, bei der er vollständig contrahirt ist, mit b , so ist die durch eine vollständige Contraction disponibel

gemachte Arbeit: $\int_b^a K \cdot du = K(a - b)$: setzen wir voraus,

daß in dem Gelenk C eine Beugung von 180° möglich sey,

1) Vergl. Hermann Meyer, Physiologische Anatomie S. 155 u, 156.

so ergeben sich für die Entfernungen der Ansatzstellen A und B von dem Gelenk C die Gleichungen:

$$AC = \frac{a+b}{2} \quad BC = \frac{a-b}{2}.$$

Zunächst soll nun die Verwendung der disponiblen Arbeit beurtheilt werden, unter der Voraussetzung, daß die Anheftungsstelle A fixirt sey, und also nur der Knochen CB bewegt werde; die in B angreifende Kraft $K = BE$ wird in die beiden Componenten BF parallel mit BC , und BG senkrecht dazu zerlegt; da nun bei der Fixirung der Ansatzstelle A , d. h. des Knochens AC in der Richtung der Componente BF keine Bewegung, also auch keine Arbeit entstehen kann, andererseits aber Arbeit nicht verloren gehen kann, so muß in diesem Falle die ganze disponible Arbeit zur Beugung verwendet werden. Man überzeugt sich davon auch in folgender Weise. Es ist:

$$BG = K \cdot \frac{DC}{BC},$$

verkleinert sich nun $\angle ACB = \varphi$ durch Contraction des Muskels um $d\varphi$, so macht der Punkt B in der Richtung BG den Weg $BC \cdot d\varphi$; die in B geleistete Arbeit ist also $K \cdot DC \cdot d\varphi$; nun ist aber

$$DC = \frac{AC \cdot BC \cdot \sin \varphi}{\sqrt{AC^2 + BC^2 - 2AC \cdot BC \cos \varphi}}$$

also

$$DC \cdot d\varphi = d \cdot \sqrt{AC^2 + BC^2 - 2AC \cdot BC \cos \varphi} = du,$$

also ist die in B geleistete Arbeit gleich der durch Contraction disponibel gemachten Arbeit $K \cdot du$. Der günstigste Fall für die Beugungsarbeit ist also der, daß einer der Knochen vollkommen fixirt ist; findet das nicht statt, sondern bewegt sich etwa der Knochen AC um ein oberes Gelenk H , so tritt auch in der Richtung der Componente BF Bewegung ein und ein Theil der disponiblen Arbeitskraft wird hier verwendet. Bildet HC (Fig. 11 Taf. II) mit einer festen Axe HX den Winkel ψ , so verändere sich dieser um $d\psi$, während gleichzeitig der Winkel φ um $d\varphi$ geändert wird. Bei der Contraction des Muskels greift in A

und B die Kraft K an als AH und BE ; bezeichnet man die Winkel bei A und B mit α und β , so sind die Componenten der Kraft BE zu bestimmen durch die Gleichungen $BG = K \cdot \sin \beta$ und $BF = K \cdot \cos \beta$; BG bewirkt die Bewegung des Knochens CB ; BF denke man sich nach C als CL verlegt und parallel und senkrecht zu AC in CM und CN zerlegt, so wirkt $CN = K \cdot \cos \beta \cdot \sin \varphi$ auf den Knochen HC , während gleichzeitig in A die Componente $AC = K \cdot \sin \alpha$ angreift. Um nun die Wege der Angriffspunkte in der Richtung dieser Kräfte zu bestimmen, denke man sich zunächst mit constantem φ den Winkel ψ um $d\psi$ geändert, so daß HCB in die Lage HC_1B_1 übergeht und dann erst trete die Veränderung von φ um $d\varphi$ ein. Für die auf den Knochen HC verwendete Arbeit A_1 erhält man somit:

$$1) \quad dA_1 = K \cdot \cos \beta \cdot \sin \varphi \cdot HC \cdot d\psi - K \cdot \sin \alpha \cdot HA \cdot d\psi;$$

um nun die Projection von BB_1 auf BG zu bestimmen, verlängere man BC und B_1C_1 bis zum gemeinsamen Schnitt in P , dann überzeugt man sich leicht, daß der $\angle P = d\psi$ ist: macht man also CB_2 gleich und parallel C_1B_1 , so ist $BB_2 = CB \cdot d\psi$ und $B_2B_1 = CC_1 = HC \cdot d\psi$; danach ergibt sich für die auf CB verwendete Kraft A_2 :

$$1_a) \quad dA_2 = K \cdot \sin \beta [-BC d\varphi - BC \cdot d\psi + \cos \varphi \cdot HC \cdot d\psi];$$

nennt man die Gesamtarbeit A , so ist:

$$dA = dA_1 + dA_2 = -K \cdot \sin \beta \cdot BC \cdot d\varphi = -K \cdot du,$$

wie es seyn muß. — Um die Anwendung der Gleichungen 1) und 1_a) zu zeigen, soll die Vertheilung der Arbeitskraft auf beide Knochen bestimmt werden unter der Voraussetzung, daß sich der Muskel AB selbst parallel bleibe, dann ist $d\psi = d\alpha$, also, indem man für die sinus von β und φ bekannte Werthe einsetzt:

$$2) \quad \left\{ \begin{aligned} dA_1 &= K \cdot \cos \beta \cdot \frac{HC}{BC} \cdot u \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha - K \cdot HA \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \\ dA_2 &= -K du - K \cdot AC \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \\ &\quad + K \cdot \frac{HC \cdot AC}{BC} \cos \varphi \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha; \end{aligned} \right.$$

führt man durch die Gleichungen:

$$d \cdot \cos \alpha = \frac{1}{2} \frac{AC}{AC} \left(1 - \frac{a^2}{u^2}\right) du$$

$$\cos \beta = \frac{u^2 - ab}{2u \cdot BC} \quad \cos \gamma = \frac{AC^2 + BC^2 - u^2}{2 AC \cdot BC}$$

die Ausdrücke auf u und integriert, entsprechend der Kraftentwicklung von a bis b , so erhält man:

$$3) \quad A_1 = \frac{K}{3} \cdot \frac{HC}{AC} (a - b)$$

$$A_2 = K(a - b) - \frac{K}{3} \cdot \frac{HC}{AC} (a - b);$$

liegt also die Ansatzstelle A dem Gelenk H nahe, so daß man $\frac{HC}{AC}$ gleich 1 setzen kann, so wird $\frac{1}{3}$ der disponiblen Arbeitskraft auf den ersten Knochen HC , $\frac{2}{3}$ auf den zweiten verwandt.

Bei diesen Rechnungen ist vorausgesetzt, daß die Knochen bei ihrer Bewegung, wie eine Maschine im umkehrbaren Proceß, nur Widerstände finden, welche den wirkenden Kräften gleich sind oder doch nur unendlich wenig von ihnen verschieden sind. Freilich erscheinen die wirkenden Kräfte wenig constant, so durchläuft z. B. das Drehungsmoment, welches den Knochen BC (Fig. 10 Taf. II) beugt, die Werthe von Null bis $K \cdot BC = K \cdot \frac{a^2 - b^2}{2}$. Berechnet man aber den Durchschnitt aller Drehungsmomente:

$$\frac{K \int_a^b DC \cdot du}{\int_a^b du} = \frac{K}{2(a-b)} \int_a^b \sqrt{(a^2 - u^2)(u^2 - b^2)} \frac{du}{u} = \frac{\pi}{4} \frac{K}{2} (a - b),$$

so erkennt man, daß derselbe dem Maximum sehr nahe liegt; berücksichtigt man nun noch, daß der Apparat bei Arbeitsverrichtungen selten aus der vollen Strecklage seine Bewegung beginnt und ebenso wenig in die letzte Biegelage übergeht, daß überhaupt die Knochendicke die Minimalwerthe des Drehungsmomentes gar nicht eintreten läßt, so erkennt

man, daß der Muskel, welcher bei seiner Contraction die Kraft K entwickelt, fähig ist, annähernd einen Widerstand mit dem Drehungsmoment $\frac{\pi}{8} K(a - b)$ zu überwinden.

Nekrolog.

Abermals haben Physik und Chemie, haben diese Anna ein herben Verlust erlitten, der auch in weiten Kreisen empfunden werden wird. Gustav Magnus, noch einer jener Männer, die aus der Schule von Berzelius hervorgegangen sind, ist leider, nach mehr als 40jähriger ruhmvoller Thätigkeit für beide Wissenschaften, am 4^{ten} dieses Monats einer langwierigen und schmerzhaften Krankheit zum Opfer gefallen. Wer dem Verewigten näher gestanden hat, wer da weiß, wie viel er, neben seinen eigenen gediegenen Forschungen, zur Förderung und Belebung des physikalischen Studiums in Berlin beigetragen hat und ohne Zweifel auch fernerhin noch beigetragen haben würde, der wird mit einstimmen in die gerechten Klagen seiner zahlreichen Freunde und Schüler, denen er viel, viel zu früh entrissen worden ist. Gleichwie er durch die Humboldt's - Stiftung, die hauptsächlich sein Werk ist, dem großen Naturforscher ein immerwährendes Denkmal errichtet hat, so wird auch sein Name für immer in der Wissenschaft fortleben, und denen ein Vorbild seyn, die berufen werden mögen, die durch seinen Tod eingetretene sehr fühlbare Lücke auszufüllen.

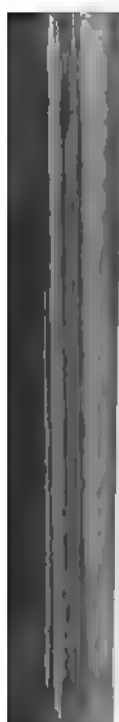
Berlin, 24. April 1870.

Poggendorff.





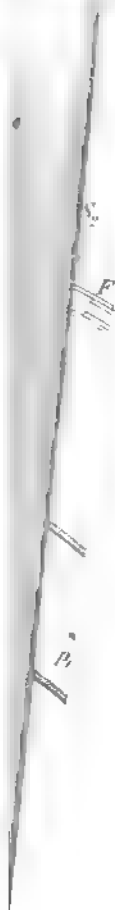


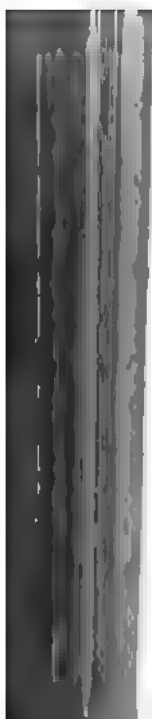


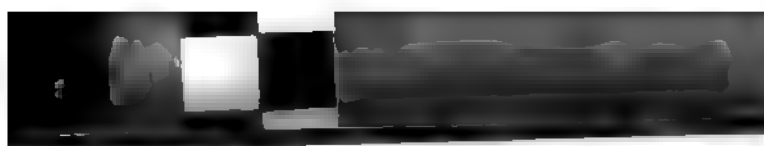




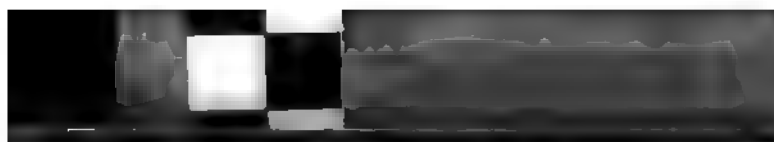


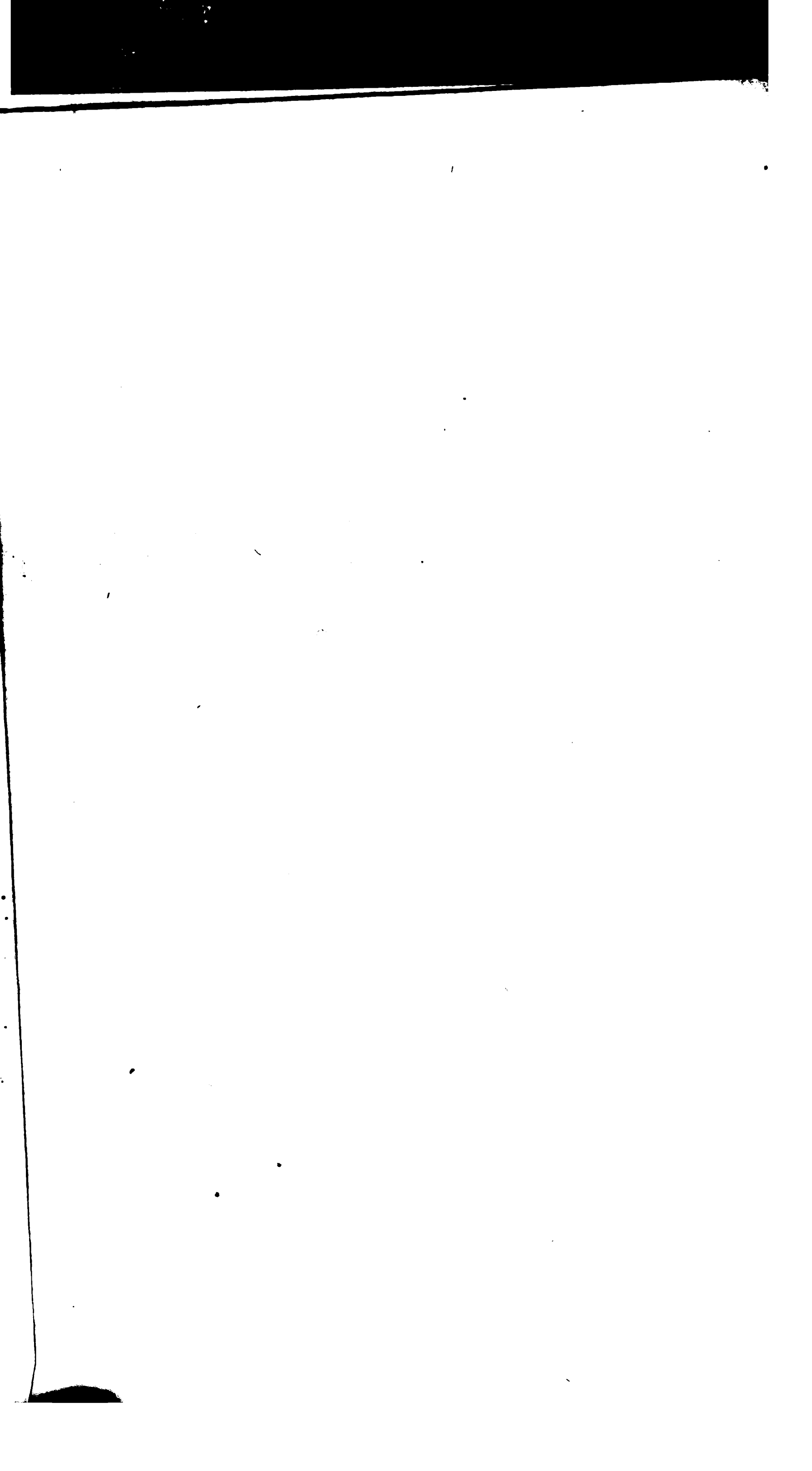


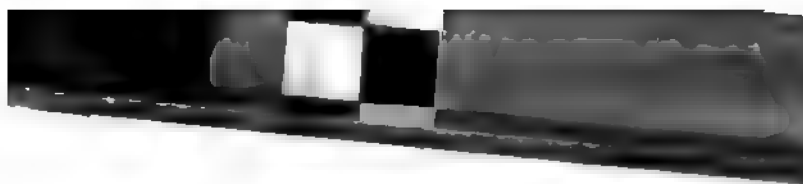






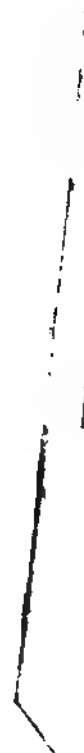






Fig

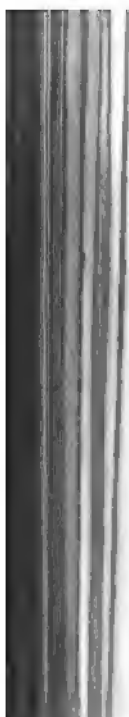
1







[The body of the document contains several paragraphs of text that have been completely redacted with black ink. The redaction covers the entire content area, leaving only the white background visible.]





PHYSICS

530.5

A613

v. 139

1870

